# ОБЩАЯ ХИМИЯ

## Биофизическая химия

## Химия биогенных элементов

Под редакцией Ю.А. Ершова

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ, СТЕРЕОТИПНОЕ

Рекомендовано
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
высших учебных заведений, обучающихся
по медицинским, биологическим, агрономическим,
ветеринарным, экологическим специальностям

*Москва*
*«Высшая школа» 2003*

УДК 540
ББК 24.1
О-28

**Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд, А.З. Книжник**

Рецензент:

проф., д-р хим. наук Н.Е. Кузьменко (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

**Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных**
О-28 **элементов:** Учеб. для вузов/Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд и др.; Под ред. Ю.А. Ершова. — 4-е изд., стер. — М.: Высш. шк., 2003. — 560 с.: ил.

ISBN 5-06-003626-X

В учебнике изложены теоретические основы и освещены вопросы применения химических и физико-химических методов к анализу явлений в биологических системах различного уровня от молекулярного до экологического. Особое внимание уделено количественной стороне рассматриваемых закономерностей. Иллюстрации и примеры носят медико-биологический характер.

*Для студентов медицинских, биологических, агрономических, ветеринарных и экологических специальностей вузов.*

УДК 540
ББК 24.1

ISBN 5-06-003626-X

© ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2003

*Нашему учителю — выдающемуся физико-химику, Василию Порфирьевичу Мишину посвящается*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Отличительная черта современной медицины — активное внедрение достижений химии в теорию и практику исследования функций живого организма. Поэтому особую роль приобретают знания основ биофизической химии и свойств биогенных элементов, которые служат фундаментом при последующем изучении биоорганической и биологической химии, фармакологии, физиологии, гистологии, санитарии и гигиены, анестезиологии. Естественно поэтому, что уже само название учебника определяет его медико-биологическую направленность, отраженную в соответствующей программе 1998 г. Эта программа определяет порядок изложения дисциплины в учебнике. Необходимым дополнением к учебнику является практикум по общей химии.

Особое внимание в учебнике уделено количественной стороне рассматриваемых закономерностей, с тем чтобы студенты при изучении курса получали представление о порядке величин и характере их изменений в зависимости от условий. С этой целью приведены графики и таблицы. Иллюстрации и примеры, насколько это возможно, носят медико-биологический характер. В начале глав приведены вопросы, определяющие проблематику излагаемой темы. Ответы на эти вопросы надо искать в первую очередь при изучении соответствующего раздела. В конце глав даны задачи и вопросы для закрепления материала при самоподготовке.

Цель 1-ой главы (Ю.А. Ершов) — определение границ применимости методов термодинамики к живому организму на основе системных знаний по этому разделу физической химии. Рассматриваются принципы биоэнергетики. Гл. 2 и 3 (А.З. Книжник, А.С. Берлянд) связаны с широким применением знаний по растворам в практической медицине (растворимость лекарств, изотоничность, буферные системы). Систематизация этих знаний проводится на основе строгих термодинамических положений гл. 1. В гл. 4-ой (Ю.А. Ершов) изложены принципы, на основе которых химические свойства вещества можно прогнозировать, исходя из строения атомов и молекул. В 5—8-ой гл. (А.З. Книжник, А.С. Берлянд, Ю.А. Ершов) даны сведения по химии биогенных

элементов и основам бионеорганической химии. Систематизация этих сведений проводится на основе термодинамики, кинетики, теории строения молекул, рассмотренных в предыдущих главах. В гл. 9-ой (Ю.А. Ершов) изложены методы количественного описания и прогнозирования во времени протекания химических превращений в различных условиях, в частности физиологических. Гл. 10 (В.А. Попков) посвящена физико-химии поверхностных явлений. В гл. 11-ой (В.А. Попков) изложены электрохимические явления и их закономерности. В гл. 12-й (В.А. Попков) рассмотрены свойства дисперсных систем, к которым относятся многие жидкости и ткани организма. Здесь же рассмотрены экспериментальные методы, основанные на этих свойствах. В гл. 13-ой (Ю.А. Ершов) рассмотрены физико-химические свойства высокомолекулярных соединений, в частности биополимеров.

Химическая номенклатура и терминология соответствует правилам ИЮПАК и применяется как наиболее близкая к требованиям фармакопеи последнего издания.

Во всех разделах используются представления об атомно-молекулярном строении вещества. При этом предполагается, что эти знания известны в пределах программы средней школы. Для более глубокого понимания закономерностей, лежащих в основе химических превращений, необходимо использовать квантово-химические представления, которые изложены в гл. 4.

Авторы благодарят рецензента профессора Н.Е. Кузьменко за внимательное изучение рукописи и полезные замечания. Благодарим также доц. С.Д. Литвинова за предоставленные материалы к гл. 7.

*Авторы*

## ВВЕДЕНИЕ

Окружающий мир представляется нам в бесконечном разнообразии явлений. Изучая природу в различных проявлениях, человечество накопило большое число фактов и наблюдений. Обобщение этих данных привело к установлению закономерностей между явлениями, дает возможность проникнуть в их сущность, создавать научные теории. Так, в результате практической деятельности людей формируется наука. Она включает в себя научные факты, гипотезы и теории, объясняющие определенный круг явлений. Наука и практика неотделимы, их единство и обеспечивает прогресс человеческого познания.

Одной из естественных наук, изучающих окружающий нас материальный мир во всем многообразии его форм и превращений, является химия.

**Химия — наука о составе, строении, свойствах, превращениях веществ и явлениях, их сопровождающих.**

Все в природе представляет собой различные виды движущейся материи. Движение — форма существования материи. Превращения веществ и сопровождающие их явления — сущность химической формы движения материи, которая определяется взаимодействием электронных оболочек атомов и молекул.

Отсюда тесная связь химии со многими естественными науками — геологией, биологией, физикой и другими. На границе между химией и геологией возникла *геохимия*, изучающая распространенность и миграцию химических элементов на Земле. На стыке химии, биологии и геологии возникла *биогеохимия*, изучающая геохимические процессы с участием живых организмов. На границе биологии, неорганической и биологической химии появилась новая наука — *бионеорганическая химия*, задачей которой является изучение химических процессов, протекающих в клетках живых организмов при участии соединений биогенных элементов. Тесная связь биохимии и органической химии привела к возникновению *биоорганической химии*, а физики, химии, биологии — к созданию *биофизической химии*, которая описывает закономерности и механизмы протекания биологических процессов на основе фундаментальных законов физической химии.

Нет ни одной отрасли народного хозяйства, где бы не использовались достижения химии. Химическая промышленность выпускает пластические массы, искусственное волокно, синтетический каучук, красители, минеральные удобрения, лекарственные препараты и многое другое. В сельском хозяйстве для повышения

урожайности широко применяют минеральные удобрения, химические средства защиты растений и регуляторы их роста, полимеры, фитоактивные и другие материалы. С каждым годом возрастает роль химии в производстве продуктов питания.

Исключительно велико значение химии в биологии и медицине. В организме реализуется около миллиона процессов. Каждый из них представляет собой совокупность различных химических превращений. В любой клетке человеческого организма могут протекать тысячи химических реакций. В конечном счете разнообразные биологические функции живых организмов определяются теми или иными химическими реакциями.

Например, энергетические потребности обеспечиваются главным образом реакцией биоокисления глюкозы, лежащей в основе клеточного дыхания:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$$

В свою очередь внешнее дыхание высших животных, обеспечивающее доставку кислорода к клеткам, определяется реакцией белка — гемоглобина Hb с кислородом воздуха:

$$Hb + O_2 \rightleftarrows HbO_2$$

Непрочный комплекс — оксигемоглобин $HbO_2$ является переносчиком кислорода. Недостаток гемоглобина будет вести к кислородному голоданию и тяжелому заболеванию — анемии. Чтобы вылечить больного анемией, необходимо стимулировать синтез гемоглобина в организме.

Понимание химических процессов, лежащих в основе болезни, помогает направленному поиску способов ее лечения. Поэтому лучшие врачи всегда уделяли внимание химическим вопросам медицины.

Основоположник медицинского направления в химии — швейцарский врач Т. Парацельс (1493—1591). Он писал, что цель химии состоит не в изготовлении золота и серебра, а в изготовлении лекарств. По Парацельсу, все материальное состоит из трех начал «элементов», находящихся в разных соотношениях: соли (тела), ртути (души) и серы (духа). При недостатке одного из этих «элементов» в организме возникают болезни, которые нужно лечить вводя этот элемент в организм. Парацельс впервые успешно стал применять для лечения больных неорганические вещества. Это побудило многих врачей к изучению химии. Так химия получила мощный толчок к дальнейшему развитию, найдя широкое практическое применение. Этот период в развитии химии и медицины (XVI—XVIII вв.) известен под названием ятрохимии (от греч. iatros — врач).

В начале XVIII в. немецкий химик и врач Г. Э. Шталь (1659—1734) предложил теорию флогистона, которая более полувека пользовалась всеобщим признанием. По этой теории предполагалось, что во всех телах имеется особое вещество — «флогистон», удаляющееся из них при горении или окислении. Сначала эта

теория позволила обобщить многие экспериментальные факты и ускорила развитие химии, но затем стала препятствием для дальнейшего развития, так как исходное предположение оказалось неверным.

Шведский фармацевт К. В. Шееле (1742—1786), еще будучи помощником аптекаря, открыл кислоты растительного и животного происхождения, в том числе винную, лимонную, яблочную, молочную, мочевую. Наиболее важные его открытия — получение кислорода и азота.

В XIX в. исследования, проведенные немецким врачом Ю. Р. Майером (1814—1878) и английским ученым Д. Джоулем (1818—1889), показали, что теплота и работа могут взаимно превращаться и являются двумя различными способами передачи энергии.

Ю. Р. Майеру принадлежит приоритет в открытии первого начала термодинамики. Интересна история этого открытия. Работая судовым врачом на корабле, направляющемся из Европы на остров Яву, Ю. Р. Майер обратил внимание, что венозная кровь моряков в тропиках и местных жителей — яванцев имеет более светлую окраску по сравнению с окраской крови пациентов в Германии. Майер объяснил эти различия тем, что в венах обитателей тропиков остается больше кислорода и, соответственно, больше оксигемоглобина, чем у людей, живущих в холодных климатических условиях. Снижение расхода кислорода — результат замедления биоокисления, так как для поддержания постоянной температуры тела в тропиках (понижена теплоотдача) требуется меньшее количество пищи. На основании таких наблюдений Майер — врач, склонный к обобщениям, пришел к выводу, что теплота сгорания пищи расходуется на поддержание постоянной температуры тела и на выполнение мускульной работы.

В результате работ выдающегося французского биолога Луи Пастера (1822—1895) были усовершенствованы промышленные процессы брожения (биотехнология). Созданный им метод стерилизации обеспечивает обеззараживание лекарственных средств и медицинских инструментов.

Внедрение физической химии в медицину непосредственно связано с развитием отечественной медицинской науки. Из 109 научных работ крупнейшего русского врача-физиолога И. М. Сеченова (1829—1905) 40 посвящены применению методов физической химии в медицине. Опираясь на данные физико-химических методов исследования, он детально объяснил, как переносится углерод диоксид из тканей в кровь и далее в легкие. И. М. Сеченов может по праву считаться основателем физико-химической медицины.

В XX в. большой вклад в развитие медицины внесли химики, физики, медики, биологи. За выдающиеся научные достижения ряду ученых присуждена Нобелевская премия. В 1908 г. немецкий бактериолог П. Эрлих (1854—1915) был удостоен премии

за исследования в области химиотерапии. П. Эрлих первым применил в медицине синтезированные им соединения в качестве лекарственных средств. В начале 60-х годов лауреатом премии за исследования строения полипептидов стал известный американский химик (род. 1901) Л. Полинг. Его идеи оказались особенно плодотворны применительно к фибриллярным белкам, из которых состоят покровные и соединительные ткани.

В 1953 г. американский химик Дж. Уотсон (род. 1928) и английский физик Ф. Крик (род. 1916), обобщив работы многих ученых, описали вторичную структуру дезоксирибонуклеиновой кислоты, представив ее в виде двойной спирали. Эта модель сыграла важную роль в развитии генетики. В 1958 г. за исследование строения индивидуальных белков, а в 1980 г. за определение строения генов-носителей наследственной информации в организмах дважды был удостоен Нобелевской премии Ф. Сенгер (род. 1918).

Биофизическая химия и химия элементов дают богатейшую информацию дисциплинам медико-теоретического (биохимия, биология, биоорганическая химия, биофизика, физиология, фармакология) и клинического профиля (патологическая физиология, клиническая биохимия, гигиена, токсикология, урология, терапия, анестезиология, физиотерапия, реаниматология, хирургия и др.).

В свою очередь, многие теоретические и клинические дисциплины служат источником информации и влияют на развитие химии биогенных элементов и биофизической химии.

Успехи современной медицины во многом обусловлены достижениями химии. Большинство лекарственных препаратов синтезировано химиками. Полезный эффект врачебной деятельности на 70 % определяется наличием лекарств и развитием науки о лекарствах — фармации. Например, детская смертность от тифа с открытием антибиотиков снизилась с 50 до 2 %, а смертность от туберкулеза за последние 30 лет уменьшилась примерно на 80 %.

К сожалению, новые лекарственные препараты, обладающие высокой и специфической фармакологической активностью, найдены в основном эмпирически, путем подбора. До сих пор нет обобщающей теории, позволяющей четко определить зависимость между химической структурой и фармакологическим действием. Однако существует обнадеживающий подход к решению этой проблемы. Разработаны программы для ЭВМ, которые позволяют предсказать, какие из новых химических структур могут быть особенно действенными.

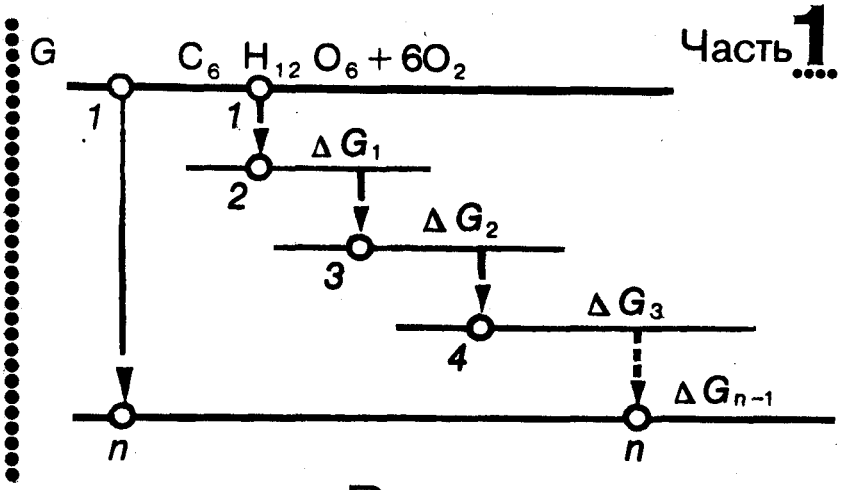
Химики создают такие необходимые препараты, как гормоны, витамины для терапевтического лечения болезней, связанных с дефицитом этих веществ в организме.

Достижения химии используют не только в терапевтической практике, но и в хирургии. Это новые химические препараты, обладающие антимикробной, противоожоговой, противовоспали-

тельной активностью, перевязочные средства, клеи для лечения ран, различные искусственные органы и детали из пластмасс: артерии, зубы, костные пластины, носовой хрящ, оболочки нервов, суставы крупные и мелкие. Применяя эти материалы, хирург должен учитывать характер их взаимодействия с организмом.

В клинической медицине широко применяют с целью диагностики и профилактики методы качественного и количественного анализов различных веществ в биожидкостях: моче, крови, желудочном соке. С помощью химических методов проводится анализ окружающей среды: воздуха, почвы, питьевых и сточных вод. Такие анализы имеют первостепенное значение для санитарной и гигиенической оценки условий жизни и труда.

Таким образом, применение химии в медицине подчеркивает мудрость мысли великого русского ученого М. В. Ломоносова, который говорил, что медик без довольного познания химии совершенен быть не может.




Часть 1

# Введение в биоэнергетику Растворы Строение вещества

## Глава 1

## ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И БИОЭНЕРГЕТИКИ

**Проработав эту главу, вы должны научиться:**

формулировать и применять 1-е и 2-е начала термодинамики к различным физическим и химическим процессам, протекающим в организме;

характеризовать следующие понятия и объяснять взаимосвязь между ними: а) открытая, закрытая, изолированная система; б) внутренняя энергия $E$, работа $W$, теплота $Q$, энтальпия $H$, энергия Гиббса $G$, химический потенциал;

рассчитывать энергетические характеристики физических и химических процессов;

прогнозировать с помощью 2-го начала термодинамики направление самопроизвольного протекания процессов в организме и глубину химических превращений в зависимости от условий;

формулировать закон действующих масс для химического равновесия;

прогнозировать с помощью закона действующих масс и принципа Ле Шателье смещение физических и химических равновесий при изменении условий.

## 1.1. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме

Процессы жизнедеятельности на Земле обусловлены в значительной мере накоплением солнечной энергии в биогенных веществах — белках, жирах, углеводах и последующими превращениями этих веществ в живых организмах с выделением энергии.

Особенно отчетливо понимание взаимосвязи химических превращений и энергетических процессов в организме было осознано после работы А. Лавуазье (1743—1794) и П. Лапласа (1749—1827). Они прямыми калориметрическими измерениями показали, что энергия, выделяемая в процессе жизнедеятельности, определяется окислением продуктов питания кислородом воздуха, вдыхаемым животными.

С развитием в XIX—XX вв. термодинамики — науки о взаимопревращениях теплоты и энергии — стало возможно количественно рассчитывать превращение энергии в биохимических реакциях и предсказывать их направление. Термодинамический метод основан на ряде строгих понятий: «система», «состояние системы», «внутренняя энергия системы», «функция состояния системы».

**Термодинамической системой называется любой объект природы, состоящий из достаточно большого числа молекул (структурных единиц) и отделенный от других объектов природы реальной или воображаемой граничной поверхностью (границей раздела).**
**Объекты природы, не входящие в систему, называются средой.**

Наиболее общими характеристиками систем являются масса вещества $m$, содержащегося в системе, и внутренняя энергия $E$ системы. Масса вещества системы определяется совокупностью масс молекул, из которых она состоит. Внутренняя энергия системы представляет собой сумму *энергий теплового движения* молекул и *энергии взаимодействия* между ними.

Системы по характеру обмена веществом и энергией с окружающей средой (внешними объектами природы) подразделяют на три типа: изолированные (рис. 1.1,*а*), закрытые (рис. 1.1,*б*) и открытые (рис. 1.1,*в*).

**Изолированной системой называется такая система, которая не обменивается со средой ни веществом, ни энергией** ($\Delta m = 0$, $\Delta E = 0$).
**Закрытой системой называется такая система, которая не обменивается со средой веществом, но может обмениваться энергией** ($\Delta m = 0$, $\Delta E \neq 0$).

Обмен энергии может осуществляться передачей теплоты или совершением работы.

**Открытой системой называется такая система, которая может обмениваться со средой как веществом, так и энергией** ($\Delta m \neq 0$, $\Delta E \neq 0$).

Важным примером открытой системы является живая клетка. Системы в зависимости от агрегатного состояния вещества,

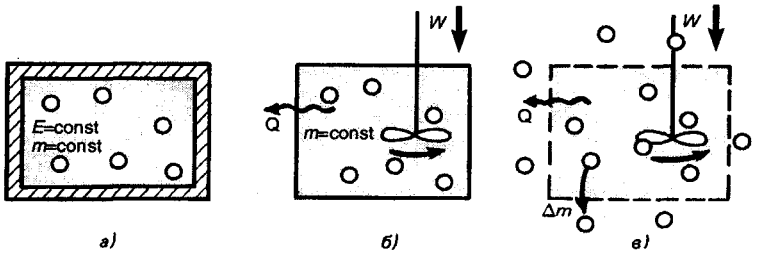



Рис. 1.1. Классификация термодинамических систем по характеру обмена со средой веществом и энергией:
*а* — изолированная; *б* — закрытая; *в* — открытая

из которого они состоят, подразделяют на гомогенные и гетерогенные.

В *гомогенной системе* отсутствуют резкие изменения физических и химических свойств при переходе от одних областей системы к другим. Примером такой системы может служить плазма крови, представляющая собой раствор различных биогенных веществ.

*Гетерогенная система* состоит из двух или более гомогенных частей. Примером гетерогенной системы является цельная кровь, т. е. плазма с клетками — эритроцитами и лейкоцитами.

## 1.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики представляет собой строгую количественную основу для анализа энергетики различных систем. Для его формулировки необходимо ввести ряд новых понятий, характеризующих систему.

Одним из важнейших понятий является состояние системы.

**Под состоянием понимают совокупность свойств системы, позволяющих определить систему с точки зрения термодинамики.**

В качестве обобщенной характеристики состояния системы применяют понятия: «равновесное», «стационарное», «переходное состояние».

**Состояние системы называется равновесным, если все свойства остаются постоянными в течение как угодно большого промежутка времени и в системе отсутствуют потоки вещества и энергии.**
**Если свойства системы постоянны во времени, но имеются потоки вещества и энергии, состояние называется стационарным.**

В качестве поясняющей иллюстрации равновесного и стационарного состояний можно привести гидродинамическую аналогию (рис. 1.2). На рис. 1.2,*а* сосуд с двумя закрытыми трубами имеет постоянный равновесный уровень жидкости. Если трубы открыты (рис. 1.2,*б*), уровень постоянен, но через сосуд проходит поток жидкости.

Если свойства системы меняются со временем, состояние называется *переходным*. Оно соответствует случаю, когда система переходит от одного равновесного или стационарного состояния к другим равновесным или стационарным состояниям. Очевидно, что переходное и стационарное состояния — неравновесные.

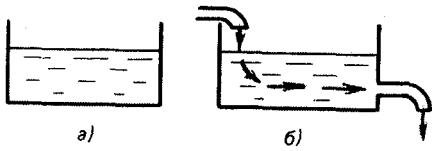



Рис. 1.2. Гидродинамическая модель равновесного (*а*) и стационарного (*б*) состояний

Количественно состояния различают с помощью термодинамических переменных. *Термодинамические переменные* — такие величины, которые характеризуют состояние системы в целом. Их называют еще *термодинамическими параметрами системы.* Важнейшими термодинамическими переменными являются: давление $p$, температура $T$, объем системы $V$ или общая масса системы $m$, массы химических веществ (компонент) $m_к$, из которых состоит система, или концентрация этих веществ $c_к$. Следует отметить, что аналогичные характеристики (температура, масса, состав биологических жидкостей, артериальное давление) используются врачом для определения состояния больного.

**Переход системы из одного состояния в другое называется процессом.**

В результате процесса состояние системы и термодинамические переменные изменяются. Эти изменения количественно характеризуются разностью термодинамических переменных в начальном и конечном состояниях, между которыми осуществляется переход в рассматриваемом процессе. Если обозначить значение термодинамической переменной в начальном состоянии через $X_1$, а конечном $X_2$, изменение этой переменной соответственно равно $\Delta X = X_2 - X_1$ и называется *приращением термодинамической переменной* $X$. Приращение, взятое с обратным знаком, называется *убылью переменной* $X$.

В термодинамике для определения изменения энергии системы в тех или иных условиях применяют различные энергетические характеристики, называемые *термодинамическими функциями состояния,* если они зависят лишь от термодинамических переменных, характеризующих состояние. Внутренняя энергия системы $E$ — одна из таких функций. Важная особенность функций состояния — их независимость от способа достижения данного состояния системы.

Изменение внутренней энергии системы $\Delta E$ обусловлено работой $W$, которая совершается при взаимодействии системы со средой, и передачей теплоты $Q$ между средой и системой. Соотношение между этими величинами составляет содержание 1-го начала термодинамики:

**приращение внутренней энергии системы $\Delta E$ в некотором процессе равно теплоте $Q$, полученной системой, плюс работа $W$, совершенная над системой в этом процессе:**

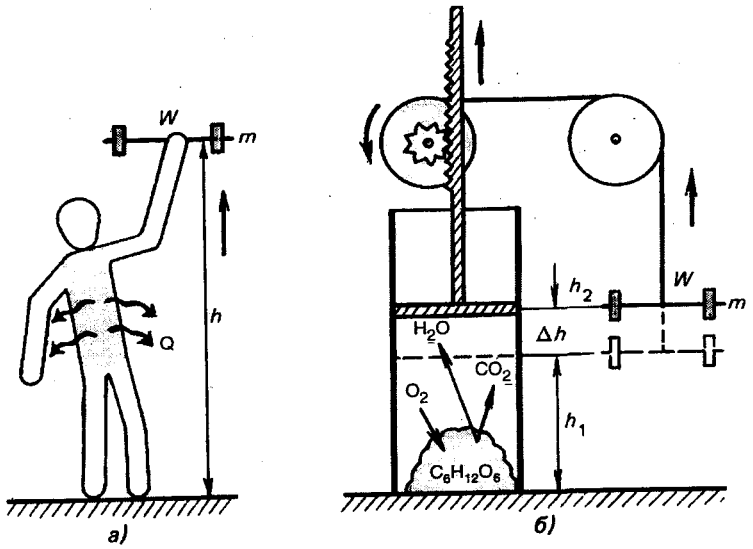



Рис. 1.3. Термодинамика процессов при совершении человеком механической работы:

*а* — механическая работа $W$ и теплота $Q$ при поднятии человеком груза массой $m$ на высоту $h$; *б* — модель термодинамических процессов при поднятии груза человеком

$$\Delta E = Q + W. \qquad (1.1)$$

В биологических системах теплота обычно отдается системой во внешнюю среду, а работа совершается системой за счет убыли внутренней энергии (рис. 1.3). Поэтому математическую запись первого начала термодинамики удобно представить в виде

$$-\Delta E = -Q - W. \qquad (1.2)$$

Все величины в приведенных формулах измеряются в джоулях (Дж). В качестве иллюстрации, дающей представление о применении первого начала термодинамики, удобно рассмотреть связь между теплотой, работой и внутренней энергией при многократном поднятии груза человеком (рис. 1.3).

**Пример.** Известно, что максимальная механическая работа, которая может быть совершена человеком в результате окисления 1 г глюкозы кислородом (с учетом КПД живого организма), равна 6,5 кДж/г. При этом выделяется теплота, равная 9,5 кДж/г. Какая масса глюкозы должна окислиться в мышцах, чтобы человек мог поднять груз массой $m = 20$ кг на высоту $h = 2$ м 25 раз?

Известно, что механическая работа по поднятию груза $W = \nu mgh$, где $\nu$ — число поднятий, т. е. $W = -10$ кДж. Следовательно, для совершения этой работы в мышцах окисляется примерно 10 кДж : 6,5 кДж/г = 1,5 г глюкозы и выделяется теплота $Q = -9{,}5$ кДж/г · 1,5 г $= -14{,}3$ кДж. Таким образом, в соответствии с 1-м началом термодинамики убыль внутренней энергии организма в результате окисления глюкозы составляет $\Delta E = -14{,}3$ кДж $- 10$ кДж $= -24{,}3$ кДж.

Этот простой пример показывает, что на основе 1-го начала термодинамики с помощью несложных расчетов можно получить важные сведения о процессах обмена веществ и энергии в организме. Необходимо отметить, что исходя из наблюдений таких процессов у человека немецкий врач Ю. Р. Майер впервые сформулировал 1-е начало термодинамики (1840). Исходными работами, послужившими основой применения этого закона к химическим реакциям, явились исследования русского ученого Г. И. Гесса (1840), а окончательным его подтверждением стали экспериментальные исследования английского физика Д. Джоуля (1850).

Первое начало термодинамики относится к числу фундаментальных законов природы, которые не могут быть выведены из каких-то других законов. Его справедливость доказывают многочисленные эксперименты, в частности неудачные попытки построить вечный двигатель первого рода, т. е. такую машину, которая смогла бы как угодно долго совершать работу без подвода энергии извне. Следует помнить также, что первое начало термодинамики является количественным выражением одного из важнейших законов природы и неуничтожимости материи и ее движения.

В зависимости от условий протекания процесса в системе используют различные функции состояния, которые выводят из 1-го начала термодинамики. При этом вместо сложных биологических систем для получения выводов о превращениях массы и энергии используют упрощенные модели. Так, например, термодинамические процессы при совершении работы поднятия груза человеком (см. рис. 1.3,*а*) можно смоделировать с помощью цилиндра с поршнем (рис. 1.3,*б*). В цилиндре окисляется глюкоза, и выделяющиеся углекислый газ и вода совершают работу, поднимая поршень с грузом. Давление в системе при этом поддерживается постоянным, оно равно внешнему давлению. Такие процессы, протекающие при $p = \text{const}$, называются *изобарными*. Работа расширения, совершаемая при изобарном процессе, как известно, равна

$$W = -p\Delta V, \qquad (1.3)$$

где $\Delta V$ — приращение объема системы, равное разности объемов в состояниях *2* и *1*.

Подставляя работу расширения (1.3) в математическое выражение 1-го начала (1.1) и проведя несложные преобразования, получают

$$Q_p = \Delta E + p\Delta V = (E_2 + pV_2) - (E_1 + pV_1), \qquad (1.4)$$

где $Q_p$ — теплота изобарного процесса; 1,2 — индексы, относящиеся к началу и концу процесса.

Величина $(E + pV)$ — функция состояния системы, обозначаемая через $H$ и называемая *энтальпией*:

$$H = E + pV. \qquad (1.5)$$

Соответственно, выражение (1.4) можно записать в виде

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H. \qquad (1.6)$$

Из выражения (1.6) следует, что

**энтальпия — функция состояния, приращение которой равно теплоте, полученной системой в изобарном процессе.**

Таким образом, измерение приращения энтальпии в некотором процессе может быть осуществлено при проведении этого процесса в калориметре при постоянном давлении. Именно так проводили свои эксперименты А. Лавуазье и П. Лаплас, изучая энергетику метаболизма в живом организме.

В тех случаях, когда изменение состояния системы происходит при постоянном объеме, процесс называется *изохорным*. Изменение объема $\Delta V$ при этом равно нулю, и в соответствии с формулой (1.3) работа расширения $W = 0$. Тогда из математического выражения 1-го начала термодинамики (1.1) следует

$$Q_V = \Delta E. \qquad (1.7)$$

Таким образом, из соотношения (1.7) вытекает термодинамическое определение:

**внутренняя энергия — функция состояния, приращение которой равно теплоте $Q_V$, полученной системой в изохорном процессе.**

Следовательно, изменение внутренней энергии в некотором процессе может быть измерено при проведении этого процесса в калориметре при постоянном объеме. Из уравнения (1.4) следует, что при $p = \text{const}$ приращения внутренней энергии и энтальпии связаны соотношением

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V. \qquad (1.8)$$

### 1.3. Закон Гесса

Раздел термодинамики, изучающий превращения энергии при химических реакциях, называется *химической термодинамикой*. Уравнение реакции, для которой указываются соответствующие этой реакции изменения внутренней энергии $\Delta E$, энтальпии $\Delta H$ или какой-либо другой функции состояния, называется *термохимическим*.

**Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$) и во внешнюю среду выделяется теплота, называются экзотермическими.**

**Реакции, в результате которых энтальпия возрастает ($\Delta H > 0$) и система поглощает теплоту $Q_p$ извне, называются эндотермическими.**

Окисление глюкозы дикислородом происходит с выделением большого количества теплоты ($Q_p = -2800$ кДж/моль), т. е. этот процесс — экзотермический. Соответствующее термохимическое уравнение запишется в виде

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O,\ \Delta H = -2800 \text{ кДж}$$

Реакция образования лейцинглицина (ЛейГли) из аминокислот лейцина (Лей) и глицина (Гли) сопровождается поглощением теплоты ($Q_p = +25$ кДж/моль), т. е. этот процесс — эндотермический. Термохимическое уравнение имеет вид

$$\text{Лей} + \text{Гли} = \text{ЛейГли} + H_2O,\ \Delta H = +25 \text{ кДж}$$

Следует отметить, что эта реакция является одним из этапов синтеза белка в организме.

Реакции, протекающие в растворе, сопровождаются обычно незначительным изменением объема системы, т. е. $\Delta V \simeq 0$. Поэтому в соответствии с формулой (1.8) во многих случаях при биологических расчетах можно считать, что $\Delta H = \Delta E$. Следовательно, выделение теплоты в таких системах обусловлено в основном уменьшением внутренней энергии в результате протекания реакции, и наоборот.

Таким образом, калориметрические измерения позволяют получать важную информацию об энергетике и жизнедеятельности организма. Весьма существенно, что для многих реакций изменение энтальпии можно рассчитать с помощью справочных таблиц стандартных энтальпий образования реагентов и продуктов этих реакций. На основе таких расчетов может быть предсказана энергетика без проведения эксперимента.

**Энтальпией образования соединения А называется изменение энтальпии системы $\Delta H_A$, сопровождающее образование 1 моль соединения А из простых веществ.**

Например, энтальпиями образования глюкозы, углерода (IV), оксида и воды являются приращения энтальпии при следующих реакциях:

$$6C + 6H_2 + 3O_2 = C_6H_{12}O_6,\quad \Delta H^\circ = -1270 \text{ кДж}$$
$$C + O_2 = CO_2,\quad \Delta H^\circ = -390 \text{ кДж}$$
$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O,\quad \Delta H^\circ = -285 \text{ кДж}$$

Энтальпии образования кислорода, углерода, водорода и всех других элементных (простых) веществ принимают равными нулю.

При прочих равных условиях внутренняя энергия и энтальпия пропорциональны количеству вещества в системе. Такие термодинамические функции называют *экстенсивными*. Поэтому, если известна молярная энтальпия вещества А, равная $H_A$ Дж/моль, то энтальпия $n_A$ моль этого вещества равна $n_A H_A$. Приращение энтальпии системы в результате изменения количества вещества А на $n_A$ моль в рассматриваемом процессе равно соответственно $n_A \Delta H_A$. Поскольку для элементных (простых) веществ принято считать $H_э = 0$, следовательно, $\Delta H_э = 0$.

С точки зрения термодинамики реакция общего вида

$$n_A A + n_B B = n_C C + n_D D,\ \Delta H_{р\text{-}я}$$

представляет собой переход системы из начального состояния *1* с энтальпией $H_1 = n_A H_A + n_B H_B$ в состояние *2* с энтальпией $H_2 = n_C H_C + n_D H_D$. Изменение энтальпии системы в результате этого перехода, называемое энтальпией данной реакции, равно разности:

$$\Delta H_{р\text{-}я} = H_2 - H_1 = (n_C H_C + n_D H_D) - (n_A H_A + n_B H_B). \quad (1.9)$$

Непосредственно расчет величины $\Delta H_{р\text{-}я}$ по полученному выражению провести нельзя, так как абсолютные энтальпии $H$, как и другие функции состояния, не могут быть определены. Однако на основании 1-го начала термодинамики нетрудно показать, что в выражении (1.9) для $\Delta H_{р\text{-}я}$ абсолютные значения $H_A$, $H_B$,... для вещества A, B,... можно заменить энтальпиями образования $\Delta H_A$, $\Delta H_B$,... этих веществ.

Доказательство справедливости такой замены проще всего продемонстрировать на частном случае расчета энтальпии $\Delta H_{гл}$ реакции окисления глюкозы дикислородом:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$$

Энтальпия этой важной с точки зрения биологии реакции в термодинамических таблицах не приводится. Значит ли это, что нужно проводить дополнительные калориметрические измерения? Оказывается, нет. В таких таблицах (табл. 1.1) даны стандартные энтальпии образования: $\Delta H^\circ_{(C_6H_{12}O_6)} = -1260$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{(CO_2)} = -393$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{(H_2O)} = -285$ кДж/моль, $\Delta H^\circ_{(O_2)} =$

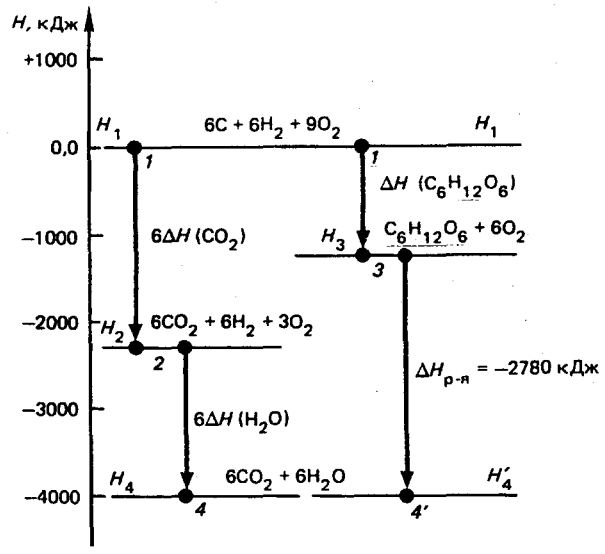



Рис. 1.4. Диаграмма уровней энтальпии, характеризующих реакцию окисления глюкозы дикислородом

Таблица 1.1. **Стандартные энтальпии образования, энергии Гиббса образования и абсолютные энтропии при 298 К**

| Вещество | $\Delta H°$, кДж/моль | $\Delta G°$, кДж/моль | $S°$ Дж/(моль·К) | Вещество | $\Delta H°$, кДж/моль | $\Delta G°$, кДж/моль | $S°$, Дж/(моль·К) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $H^+$ (водн.) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | $C_2H_2$ (г) | 227 | 209 | 201 |
| $H_3O^+$ (водн.) | —286 | —237 | 69,9 | $C_2H_4$ (г) | 52,3 | 68,1 | 220 |
| $H_2$ (г) | 0,0 | 0,0 | 131 | $C_2H_6$ (г) | —84,7 | —32,9 | 230 |
| Li (т) | 0,0 | 0,0 | 28,0 | $C_6H_6$ (ж) | 49,0 | 124 | 173 |
| $Li^+$ (водн.) | —278 | —294 | 14 | HCOOH (водн.) | —410 | —356 | 164 |
| LiCl (т) | —409 | —384 | 55,2 | $HCOO^-$ (водн.) | —410 | —335 | 92 |
| Na (т) | 0,0 | 0,0 | 51,0 | $H_2CO_3$ (водн.) | —699 | —623 | 191 |
| $Na^+$ (водн.) | —240 | —262 | 60,2 | $HCO_3^-$ (водн.) | —691 | —587 | 95 |
| $Na_2O$ (т) | —416 | —377 | 75 | $CO_3^{2-}$ (водн.) | —676 | —528 | —53 |
| NaCl (т) | —411 | —384 | 72,4 | $CH_3COOH$ (водн.) | —488 | —400 | — |
| K (т) | 0,0 | 0,0 | 63,6 | $CH_3COO^-$ (водн.) | —486 | —369 | 88 |
| $K^+$ (водн.) | —251 | —282 | 103 | $CH_3OH$ (ж) | —239 | —166 | 127 |
| KCl (т) | —436 | —408 | 82,7 | $C_2H_5OH$ (ж) | —278 | —175 | 161 |
| Mg (т) | 0,0 | 0,0 | 32,5 | $CH_3CHO$ (г) | —166 | —134 | 266 |
| $Mg^{2+}$ (водн.) | —462 | —456 | —118 | $C_6H_{12}O_6$ (т) | —1260 | —919 | 289 |
| $MgCl_2$ (т) | —642 | —542 | 89,5 | $Pb^{2+}$ (водн.) | 1,6 | —24,3 | 21 |
| Ca (т) | 0,0 | 0,0 | 41,6 | $NH_3$ (г) | —46,2 | —16,6 | 192 |
| $Ca^{2+}$ (водн.) | —543 | —553 | —55,2 | $NH_3$ (водн.) | —80,8 | 26,6 | 110 |
| $CaCl_2$ (т) | —795 | —750 | 114 | $NH_4^+$ (водн.) | —133 | —79,5 | 113 |
| $CaCO_3$ (т) | —1207 | —1129 | 92,9 | $NH_4Cl$ (т) | —315 | —204 | 95 |
| $Fe^{2+}$ (водн.) | —87,9 | —84,9 | —113 | $NH_2CONH_2$ (т) | —333 | —197 | 105 |
| $Fe^{3+}$ (водн.) | —47,7 | —10,6 | —293 | $O_2$ (г) | 0,0 | 0,0 | 205 |
| $Cu^{2+}$ (водн.) | 64,4 | 65,0 | —98,7 | $O_3$ (г) | 142 | 163 | 238 |
| $CuSO_4$ (т) | —770 | —662 | 113 | $OH^-$ (водн.) | —230 | —157 | —10,5 |
| $Al^{3+}$ (водн.) | —525 | —481 | —313 | $H_2O$ (ж) | —286 | —237 | 70 |
| $AlCl_3$ (т) | —653 | —637 | 167 | $H_2O_2$ (ж) | —188 | —114 | 92 |
| C (т), графит | 0,0 | 0,0 | 5,69 | $F^-$ (водн.) | 76,6 | 59,4 | 159 |
| CO (г) | —110 | —137 | 198 | $Cl^-$ (водн.) | —167 | —131 | 55 |
| $CO_2$ (г) | —393,5 | —394,4 | 213,6 | HCl (водн.) | —167 | —131 | 55 |
| $CO_2$ (водн.) | —413 | —386 | 121 | $I^-$ (водн.) | —56 | —52 | 109 |
| $CH_4$ (г) | —74,8 | —50,8 | 186 | $SO_4^{2-}$ (водн.) | —909 | —744 | 18,2 |

$= 0$ (простое вещество). Этих данных достаточно, чтобы рассчитать, т. е. количественно предсказать неизвестную величину $\Delta H_{гл}$.

Рассматриваемая система (рис. 1.4) имеет элементный состав: 6 моль углерода C, 12 моль водорода H и 18 моль кислорода O. Исходным будем считать состояние *1*, когда система состоит из простых веществ: 6 моль графита C (т), 6 моль диводорода $H_2$ (г) и 9 моль дикислорода $O_2$ (г) при стандартных условиях. Это состояние характеризуется энтальпией $H_1 = 0$. Кроме того, рассмотрим следующие состояния системы того же элементного состава. Состояние *2* с энтальпией $H_2$, когда система состоит из 6 моль $CO_2$, 6 моль $H_2$ (г) и 3 моль $O_2$ (г). Состояние *3* с энтальпией $H_3$ при составе 6 моль $O_2$ (г) и 1 моль $C_6H_{12}O_6$ (г). Конечное состояние *4* с энтальпией $H_4$ состава: 6 моль $CO_2$ (г) и 6 моль $H_2O$ (ж). Таким образом, каждому состоянию соответствует уровень энтальпии $H_i$, где номер состояния $i = 1; 2; 3; 4$.

Уровни энтальпии системы удобно представить с помощью энтальпийной диаграммы (см. рис. 1.4). На этой диаграмме по вертикальной оси откладывают энтальпию в определенных единицах, например в килоджоулях. Состоянию *1* соответствует уровень энтальпии $H_1 = 0$ кДж по условию. Этот уровень является началом отсчета по оси $H$.

Переход из начального состояния *1* в конечное *4* (или *4'*) можно осуществить разными путями: через промежуточное состояние *2* или через состояние *3*. Можно предположить, что при разных путях образуются конечные состояния с разными уровнями энтальпии $H_4$ и $H'_4$.

На основе 1-го начала термодинамики было доказано, что энтальпия является функцией состояния системы. Значение функции состояния, по определению, не зависит от способа перехода. Следовательно, энтальпии конечных состояний равны: $H_4 = H'_4$.

Как это наглядно видно из энтальпийной диаграммы на рис. 1.5, в соответствии с приведенным выше доказательством

$$6\Delta H(CO_2) + 6\Delta H(H_2O) = \Delta H(C_6H_{12}O_6) + \Delta H(Гл) \quad (1.10)$$

Из равенства (1.10) получают искомую величину $\Delta H$ (Гл) $=$ $= -2780$ кДж:

$$\Delta H(Гл) = \Delta H(C_6H_{12}O_6) - (6\Delta H(CO_2) + 6\Delta H(H_2O)) \quad (1.11)$$

Доказанное на основе 1-го начала термодинамики равенство (1.10) представляет собой частный случай закона постоянства тепловых сумм, открытого русским ученым-химиком Г. И. Гессом в 1840 г. в результате тщательных калориметрических измерений теплот различных химических реакций. Таким образом, Г. И. Гесс является первооткрывателем применимости 1-го начала термо-

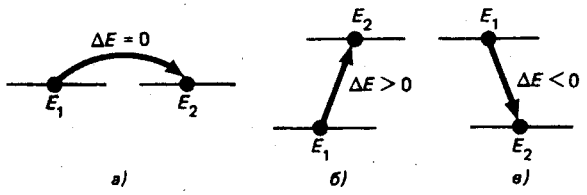



Рис. 1.5. Три типа возможных изменений внутренней энергии $E$ системы при самопроизвольных процессах:
*а* — ионизация уксусной кислоты; *б* — взаимодействие соли Cu (II) с белком; *в* — окисление глюкозы

динамики при химических превращениях и основателем химической термодинамики. В настоящее время закон Гесса рассматривается как следствие 1-го начала термодинамики и формулируется так:

**приращение энтальпии при образовании заданных продуктов из данных реагентов при постоянном давлении не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты.**

При термохимических расчетах чаще применяется не сам закон Гесса, а его следствие, выведенное выше для частного случая окисления глюкозы в виде равенства (1.11). Для реакции, представленной в общем виде $n_A A + n_B B = n_C C + n_D D$, следствие из закона Гесса запишется с помощью равенства:

$$\Delta H_{р\text{-}я} = (n_C \Delta H_C + n_D \Delta H_D) - (n_A \Delta H_A + n_B \Delta H_B) \qquad (1.12)$$

и формулируется так:

**энтальпия реакции равна алгебраической сумме энтальпий образования стехиометрического количества продуктов за вычетом алгебраической суммы энтальпий образования стехиометрического количества реагентов.**

## 1.4. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса

Организм совершает работу, затрачивая внутреннюю энергию, запасенную в виде энергии химического взаимодействия атомов составляющих его веществ. Математическое выражение (1.2) 1-го начала термодинамики определяет точное соотношение между расходом внутренней энергии системы $\Delta E$, работой $W$, совершаемой системой, и энергией $Q$, которая теряется в виде теплоты. Однако из 1-го начала термодинамики нельзя определить часть расходуемой внутренней энергии, которая может быть преобразована в работу. Правда, при расчете, например, затрат энергии при совершении механической работы (см. рис. 1.3) учитывались тепловые потери. Но откуда берется значение этих потерь?

Наиболее общим методом экспериментального определения эффективности затрат внутренней энергии организмом являются калориметрические измерения, применяемые физиологами. Теоретические оценки затрат осуществляются на основе 2-го начала термодинамики. Этот закон накладывает строгие ограничения на эффективность преобразования энергии в работу и, кроме того, позволяет ввести критерии возможности самопроизвольного протекания того или иного процесса.

**Процесс называется самопроизвольным, если он осуществляется без каких-либо воздействий, когда система предоставлена самой себе.**

Человек, знакомый с общим законом сохранения энергии из физики, но не осведомленный в термодинамике, может предположить, что химические и физические процессы могут протекать самопроизвольно лишь с уменьшением внутренней энергии системы. Таким образом, предполагается, что критерием самопроиз-

вольности служит отрицательное значение приращения внутренней энергии ($\Delta E < 0$). Такое предположение может быть основано, в частности, на наблюдениях за движением предметов у земной поверхности. Все хорошо знают, что предметы падают сверху вниз, а не наоборот. Из физики известно, что при этом уменьшается потенциальная энергия $E_{пот}$ тела, т. е. $\Delta E_{пот} < 0$. Однако изучение различных процессов, в том числе химических реакций, показало, что правило уменьшения внутренней энергии ($\Delta E < 0$) не всегда применимо.

Во-первых, существуют процессы, при которых внутренняя энергия системы не меняется ($\Delta E = 0$). К таким процессам относится, например, ионизация уксусной кислоты в воде (рис. 1.5, *а*).

Во-вторых, целый ряд самопроизвольных процессов протекает с увеличением внутренней энергии ($\Delta E > 0$). Сюда относятся, в частности, типичные реакции образования бионеорганических соединений альбумина (белок плазмы крови) с ионами металлов, например $Cu^{2+}$ (рис. 1.5, *б*).

Существует, конечно, множество самопроизвольных процессов, происходящих с уменьшением внутренней энергии ($\Delta E < 0$), например, реакции окисления органических соединений и, в частности, реакция окисления глюкозы (рис. 1.5, *в*).

Наличие трех типов возможных изменений внутренней энергии системы не противоречит 1-му началу термодинамики (1.1). Если объем системы постоянен, но при $\Delta E = 0$ протекает процесс без обмена теплотой со средой. При $\Delta E > 0$ внутренняя энергия системы возрастает за счет подвода теплоты извне, а при $\Delta E < 0$ система отдает энергию в виде теплоты. В последних двух случаях имеет место взаимодействие системы со средой путем теплообмена.

Таким образом, изменение внутренней энергии $\Delta E$ для закрытых систем не может служить критерием самопроизвольного протекания процессов. Следовательно, 1-го начала термодинамики, из которого получен этот критерий, недостаточно для решения вопроса о самопроизвольности, равно как и об эффективности процессов. Решение этих вопросов достигается с помощью 2-го начала термодинамики.

Для формулировки 2-го начала термодинамики необходимо ввести понятия обратимого и необратимого в термодинамическом смысле процессов.

Если система находится в равновесии, это состояние поддерживается как угодно долго при неизменности внешних условий. Например, если внутри цилиндра с поршнем (см. рис. 1.3) установилось равновесие, объем системы $V$ остается постоянным до тех пор, пока не изменится внешнее давление $p$. При изменении внешних условий состояние системы может меняться, т. е. в системе может протекать процесс. Если, например, система заключена в цилиндр, то изменение внешнего давления вызывает процесс, приводящий к изменению объема системы и система

переходит из состояния *1* с объемом $V_1$ в состояние *2* с объемом $V_2$.

**Процесс называется термодинамически обратимым, если при переходе из начального состояния *1* в конечное состояние *2* все промежуточные состояния оказываются равновесными.**

Обратимый процесс на любом этапе можно заставить идти в обратном направлении, изменив внешние условия на очень малую величину. Например, при обратимом расширении газа можно начать сжатие в произвольный момент путем увеличения давления $p$ на бесконечно малую величину $\mathrm{d}p$.

**Процесс называется термодинамически необратимым, если хоть одно из промежуточных состояний неравновесно.**

Обратимый процесс можно осуществить лишь при достаточно медленном изменении параметров системы — температуры, давления, концентрации веществ и др. Скорость изменения параметров должна быть такой, чтобы возникающие в ходе процесса отклонения от равновесия были пренебрежимо малы. Следует отметить, что с обратимостью связана важная проблема медицины — консервация тканей при низких температурах.

Обратимые процессы являются предельным случаем реальных процессов, происходящих в природе и осуществляемых в промышленности или в лабораториях.

Максимальная работа $W_{\text{макс}}$, которая может быть получена при данной убыли внутренней энергии $\Delta E$ в процессе перехода из состояния *1* в состояние *2*, достигается лишь в том случае, если этот процесс обратимый. В соответствии с выражением (1.1) для 1-го начала термодинамики при этом выделяется минимальная теплота $Q_{\text{мин}}$:

$$Q_{\text{мин}} = \Delta E - W_{\text{макс}}. \qquad (1.13)$$

Максимально достижимый коэффициент полезного действия, характеризующий эффективность затрат внутренней энергии системы, соответственно равен

$$\eta_{\text{макс}} = W_{\text{макс}}/\Delta E. \qquad (1.14)$$

При необратимом процессе перехода из состояния *1* в состояние *2* производимая системой работа меньше $W_{\text{макс}}$.

Чтобы рассчитать максимальный коэффициент $\eta_{\text{макс}}$ при известном значении $\Delta E$, необходимо знать величину $W_{\text{макс}}$ или $Q_{\text{мин}}$, так как из (1.1) вытекает

$$W_{\text{макс}} = \Delta E - Q_{\text{мин}}. \qquad (1.15)$$

Подставляя выражение (1.15) для $W_{\text{макс}}$ в формулу (1.14), получают

$$\eta_{\text{макс}} = 1 - Q_{\text{мин}}/\Delta E. \qquad (1.16)$$

Величину $Q_{\text{мин}}$ можно рассчитать на основе 2-го начала термодинамики с помощью термодинамической функции состояния, называемой *энтропией*.

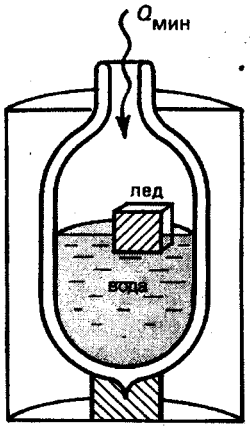



Рис. 1.6. Обратимое плавление (таяние) льда в термосе с водой при $T_{пл} = 273$ K

Понятие энтропии ввел (1865) немецкий физик Р. Ю. Клаузиус (1822—1888) — один из основателей термодинамики и молекулярно-кинетической теории тепловых процессов. На основе этого понятия Р. Ю. Клаузиус одновременно с У. Томсоном в 1850 г. дал первую формулировку 2-го начала термодинамики.

Термодинамическое определение энтропии в соответствии с Клаузиусом:

**энтропия представляет собой функцию состояния, приращение которой $\Delta S$ равно теплоте $Q_{мин}$, подведенной к системе в обратимом изотермическом процессе, деленной на абсолютную температуру $T$, при которой осуществляется процесс:**

$$\Delta S = Q_{мин}/T. \qquad (1.17)$$

Из формулы (1.17) следует, что единица СИ измерения энтропии Дж/К.

Примером обратимого изотермического процесса может служить медленное таяние льда в термосе с водой при 273 К (рис. 1.6). Экспериментально установлено, что для плавления 1 моль льда (18 г) необходимо подвести по крайней мере 6000 Дж теплоты. При этом энтропия системы лед — вода в термосе возрастает на $\Delta S = 6000$ Дж : 273 К = 22 Дж/К.

При охлаждении термоса с водой при 273 К можно медленно отвести —6000 Дж теплоты и при кристаллизации воды образуется 1 моль льда. Для этого процесса величина $Q_{мин}$ в формуле (1.17) имеет отрицательное значение. Соответственно энтропия системы лед — вода при образовании 1 моль льда убывает на $\Delta S = -22$ Дж/К.

Аналогичным образом можно рассчитать изменение энтропии при любых изотермических физических и химических процессах, если известна теплота $Q_{мин}$, подводимая к системе или отводимая от нее при этих процессах. Как известно из физики, эта теплота может быть определена с помощью калориметрических измерений.

Таким образом, изменение энтропии, так же как и двух других функций состояния системы — внутренней энергии и энтальпии, представляет собой экспериментально определяемую величину. Физический смысл энтропии, как и внутренней энергии, отчетливо выявляется при рассмотрении с молекулярно-кинетической точки зрения процессов, протекающих в изолированных системах.

Изолированные системы, по определению, не обмениваются с внешней средой ни веществом, ни энергией. Конечно, реально таких систем в природе не существует. Однако очень хорошая

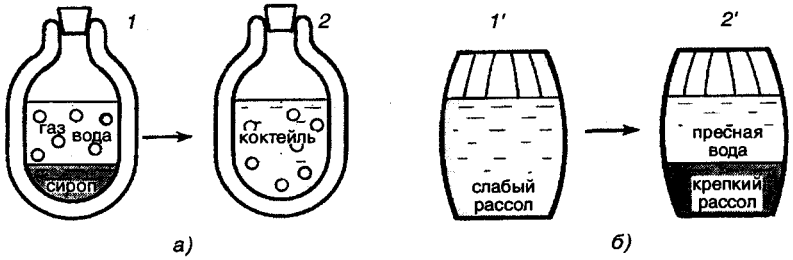



Рис. 1.7. Процессы перераспределения вещества:

*а* — самопроизвольный процесс выравнивания концентраций в изолированной двухслойной системе; *б* — самопроизвольное опреснение; *1, 1'* — исходные состояния; *2, 2'* — конечные

изоляция может быть осуществлена, если поместить систему в термос с закрытой пробкой.

В качестве примера теплоизолированной системы рассмотрим термос с двумя слоями жидкостей. Нижний слой представляет собой окрашенный сироп, а верхний бесцветный слой — газированная вода (рис. 1.7, *а*). Хорошо известно, что по прошествии достаточно большого промежутка времени граница между слоями исчезнет и в термосе получится однородный по цвету раствор — «коктейль». Очевидно, что в результате теплового движения частиц происходит диффузия компонентов, и они равномерно распределяются по системе. После этого в системе устанавливается равновесие, которое сохраняется до тех пор, пока поддерживается изоляция.

Поскольку система изолированная, обмен энергией путем передачи теплоты, вещества и совершение работы не происходят. Следовательно, термодинамические функции — внутренняя энергия $E$ и энтальпия $H$ системы не меняются. В то же время очевидно, что состояние системы изменилось, так как компоненты перераспределились внутри системы. Это изменение — самопроизвольный переход из двухслойного состояния *1* с энтропией $S_1$ в состояние *2* однородного раствора с энтропией $S_2$ (рис. 1.7, *а*) как раз и характеризуется увеличением энтропии: $\Delta S = S_2 - S_1$.

Оказывается, что любой самопроизвольный процесс может протекать в изолированной системе лишь в том случае, когда он характеризуется увеличением энтропии; в равновесии энтропия системы постоянна:

$$\Delta S \geqslant 0. \qquad (1.18)$$

Это утверждение, основанное на экспериментальных наблюдениях, является одной из возможных формулировок 2-го начала термодинамики.

Процесс, обратный самопроизвольному, согласно 2-му началу термодинамики, в изолированной системе протекать не может, так как такой процесс характеризуется уменьшением энтропии. В частности (см. рис. 1.7, *а*) из повседневного опыта хорошо известно, что обратный процесс перехода от равномерно окрашенного раствора — «коктейля» (состояние *2*) к двухслойной системе (состояние *1*) не происходит. Осуществление такого процесса означало бы, например, возможность самопроизвольного опреснения в бочке с соленой водой (см. рис. 1.7, *б*). Хотя в принципе такой процесс не противоречит 1-му началу термо-

динамики. Нетрудно представить, что в результате теплового движения ионы соберутся в одной половине сосуда.

Чтобы понять, почему обратные самопроизвольные процессы в изолированных системах не происходят, удобно рассмотреть следующую простую модель (рис. 1.8).

В прямоугольной коробке с восемью углублениями имеется четыре шарика, которые при встряхивании коробки могут переходить из одних углублений в другие. Шарики в этой коробке играют роль молекул, углубления определяют возможные положения молекул, встряхивания соответствуют тепловому движению, а сама коробка играет роль сосуда.

Пусть вначале (рис. 1.8, *а*) все четыре шарика находятся в одной половине коробки. Это соответствует двухслойной системе, изображенной на рис. 1.7, *а*. Если после каждого встряхивания отмечать положения шариков, то чаще всего они будут произвольным образом размещены по восьми углублениям (рис. 1.8, *б*, *в*, *г*, *д*). Лишь очень редко все шарики оказываются в той или иной половине коробки (рис. 1.8, *а*, *е*). Нетрудно подсчитать, что всего имеется 70 различных расположений шариков. Из них только два, когда они собираются в одной половине. Шанс всем четырем шарикам собраться в начальном положении (рис. 1.8, *а*) составляет $^1/_{70}$ или 0,014.

В молекулярных системах число возможных расположений молекул огромно и быстро возрастает с увеличением количества вещества и размеров системы. Весьма существенно, что любому из этих расположений отвечает одно и то же значение внутренней энергии системы $E$. Внутренняя энергия, по определению,

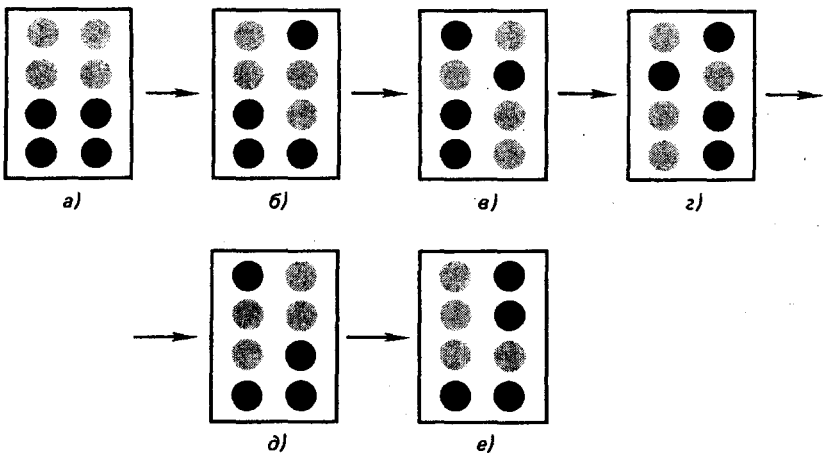



Рис. 1.8. Статистическая модель самопроизвольного выравнивания концентраций:
*а, б, в, г, д, е* — распределение шаров по ячейкам в разные моменты

складывается из энергий индивидуальных молекул или, как говорят в физике, внутренняя энергия распределяется по отдельным молекулам. Разным расположениям молекул отвечают различные распределения энергии в системе.

Каждое конкретное состояние распределения внутренней энергии $E$ системы по составляющим ее частицам называется *микросостоянием* этой системы. Общее число микросостояний, отвечающих данной внутренней энергии $E$, обозначают символом $\omega$. Например, в коробке с шариками (рис. 1.8) $\omega = 70$.

Рассмотрение различных изолированных систем показывает, что самопроизвольные процессы всегда связаны с ростом числа микросостояний $\omega$ системы. В этих же процессах происходит возрастание энтропии $S$ системы, т. е. энтропия возрастает с увеличением числа микросостояний. Впервые на существование такой зависимости обратил внимание австрийский физик Л. Больцман, который в 1872 г. предложил соотношение

$$S = k_{\text{Б}} \ln \omega, \qquad (1.19)$$

где $k_{\text{Б}}$ — постоянная Больцмана, равная отношению газовой постоянной $R$ к постоянной Авогадро $N_{\text{A}}$:

$$k_{\text{Б}} = R/N_{\text{A}} = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}.$$

Это соотношение называется *формулой Больцмана*.

Формула Больцмана позволяет теоретически рассчитать энтропию системы по числу возможных ее микросостояний. Такие расчеты хорошо согласуются с экспериментально определенными значениями. В частности, известно, что число микросостояний кристаллических веществ при 0 К близко к $\omega_0 \simeq 1$. Подставляя это значение в (1.19), получают $S_0 = 0$. Таким образом, могут быть определены абсолютные значения энтропии кристаллизующихся веществ в отличие от внутренней энергии $E$ и энтальпии $H$, для которых можно определить лишь относительные значения.

Увеличение числа микросостояний системы во многих случаях можно связать с ростом неупорядоченности в этой системе, с переходом к более вероятным распределениям энергии системы. Так, в примере с раствором (см. рис. 1.8) наблюдают самопроизвольный переход от упорядоченной двухслойной системы к однородной системе. Поэтому, исходя из соотношения Больцмана (1.19), можно дать молекулярно-кинетическое определение:

**энтропия есть мера вероятности пребывания системы в данном состоянии или мера неупорядоченности системы.**

Важное значение понятия энтропии связано с тем, что на основе этой величины можно прогнозировать направление самопроизвольного протекания процессов. Однако применимость изменения энтропии как критерия направленности процессов ограничивается изолированными системами в соответствии с формулировкой 2-го начала термодинамики (1.18).

Для неизолированных, т. е. закрытых и открытых, систем изменение энтропии, как и изменение внутренней энергии, уже не является критерием самопроизвольности.

**Пример 1.** При кристаллизации воды с образованием льда в закрытом сосуде (см. рис. 1.7) вода, в результате теплоотдачи во внешнюю среду, переходит из неупорядоченного жидкого состояния в упорядоченное кристаллическое. При этом образование каждых 18 г (1 моль) льда сопровождается уменьшением энтропии системы $\Delta S = -22$ кДж/К, т. е., хотя процесс самопроизвольный, энтропия убывает на $\Delta S < 0$. Однако убыль энтропии не противоречит формулировке 2-го начала термодинамики (1.18), поскольку она справедлива только для изолированных систем.

В качестве критерия самопроизвольности процессов в открытых и закрытых системах вводится новая функция состояния — *энергия Гиббса*. Эта функция получила название в честь великого американского физика Д. У. Гиббса (1839—1903), который вывел эту функцию, а затем использовал в термодинамических работах.

Энергия Гиббса определяется через энтальпию $H$ и энтропию $S$ с помощью соотношения

$$G = H - TS. \tag{1.20}$$

Поскольку энтальпия $H = E + pV$, из формулы (1.20) следует

$$G = E + pV - TS. \tag{1.21}$$

Если процесс протекает обратимо при постоянных давлении $p$ и температуре $T$ (такие процессы называют изобарно-изотермическими), соответствующее приращение энергии Гиббса равно

$$\Delta G = \Delta E + p\Delta V - T\Delta S. \tag{1.22}$$

Так как в соответствии с определением энтальпии $\Delta E + p\Delta V = \Delta H$, из выражения (1.22) следует

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{1.23}$$

На основе энергии Гиббса 2-е начало термодинамики можно сформулировать следующим образом:

**в изобарно-изотермических условиях ($p$, $T = \text{const}$) в системе самопроизвольно могут осуществляться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$). В состоянии равновесия энергия Гиббса системы не меняется ($G = \text{const}$, $\Delta G = 0$).**

Таким образом, 2-е начало термодинамики записывается:

$$\Delta G \leqslant 0, \; p, \; T = \text{const}. \tag{1.24}$$

В рассмотренных выше примерах (см. рис. 1.6) ионизации уксусной кислоты, реакциях альбумина и окисления органических соединений энергия Гиббса системы уменьшается ($\Delta G < 0$) и процессы осуществляются самопроизвольно. Изменение внутренней энергии $\Delta E$ имеет при этом различные знаки. Исходя из выражения (1.23), можно сделать вывод, что в первых двух случаях (см. рис. 1.6, *а*, *б*) энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$).

Действительно, в соответствии с выражением (1.23) изменение энергии Гиббса $\Delta G$ определяется двумя слагаемыми: $\Delta H$ и $-T\Delta S$. Слагаемое $\Delta H$ называется *энтальпийным членом*, слагаемое $-T\Delta S$ — *энтропийным членом*. В рассматриваемых примерах, как и в большинстве биохимических процессов, объем $V$ системы меняется незначительно ($\Delta V \simeq 0$). Поэтому можно считать, что энтальпийный член $\Delta H \simeq \Delta E$. Отсюда, в соответствии с выражением (1.23), энтропийный член равен

$$T\Delta S = \Delta E - \Delta G. \qquad (1.25)$$

В случае ионизации уксусной кислоты $\Delta E = 0$, $\Delta G < 0$, следовательно, $T\Delta S > 0$. В реакции альбумина с металлом $\Delta E > 0$, $\Delta G < 0$, поэтому $T\Delta S > 0$ и по абсолютному значению больше $\Delta E$. Когда внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta E < 0$), при самопроизвольных процессах энтропия может и возрастать ($T\Delta S > 0$) и уменьшаться ($T\Delta S < 0$). При окислении глюкозы энтропия возрастает.

Помимо прогнозирования направления самопроизвольных процессов введение энергии Гиббса позволяет решить вопрос о расчете максимальной работы $W_{макс}$, которую может совершить система за счет расхода внутренней энергии $\Delta E$, и рассчитать теоретически возможный коэффициент полезного действия по формуле (1.14).

Исходя из математических выражений (1.1) и (1.24) для 1-го и 2-го начал термодинамики, можно доказать следующее положение:

**в изобарно-изотермических условиях ($p$, $T$ = const) максимальная работа $-W_{макс}$, которая может быть осуществлена системой в данном процессе сверх работы расширения, равна убыли энергии Гиббса $-\Delta G$, если процесс обратимый, и меньше убыли энергии Гиббса, если процесс необратимый:**

$$-W_{макс} \leqslant -\Delta G, \; p, \; T = \text{const}. \qquad (1.26)$$

Величина $W_{макс}$ по абсолютному значению равна полной работе, которая может быть совершена системой при данном процессе, за вычетом работы расширения, равной $p\Delta V$.

С учетом неравенства (1.26) максимально достижимый при обратимом процессе коэффициент полезного действия, определяемый соотношением (1.14), равен

$$\eta_{макс} = \Delta G/\Delta E, \quad p, \; T = \text{const}, \qquad (1.27)$$

где $\Delta G$ и $\Delta E$ — изменение энергии Гиббса и внутренней энергии системы соответственно.

Коэффициент полезного действия при произвольном изобарно-изотермическом процессе подчиняется неравенству

$$\eta \leqslant \Delta G/\Delta E. \qquad (1.28)$$

Неравенство (1.28) может служить математическим выражением 2-го начала термодинамики для неизолированных систем.

Из изложенного вытекает, что энергия Гиббса играет большую роль для изучения биоэнергетических процессов. С помощью этой функции состояния можно прогнозировать направление самопроизвольных процессов в биологических системах и рассчитывать максимально достижимый КПД.

Энергия Гиббса $G$ так же, как и энтальпия $H$, является функцией состояния системы. Поэтому изменение энергии Гиббса $\Delta G$ может использоваться для характеристики химических превращений аналогично изменению энтальпии $\Delta H$. Уравнения реакции, для которых указывается соответствующее этим реакциям изменение энергии Гиббса, также называются *термохимическими*.

Химические реакции, при протекании которых происходит уменьшение энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$) и совершается работа, называются *экзергоническими*. Реакции, в результате которых энергия Гиббса возрастает ($\Delta G > 0$) и над системой совершается работа, называются *эндергоническими*.

**Пример 2**. Окисление глюкозы дикислородом сопровождается уменьшением энергии Гиббса $\Delta G = -2880$ кДж/моль, т. е. этот процесс экзергонический. Именно в результате этой реакции осуществляются различные виды работы в организме человека. С помощью формулы (1.27) можно рассчитать максимальный коэффициент полезного действия данного процесса.

Убыль внутренней энергии системы в результате окисления глюкозы примерно равна убыли энтальпии $\Delta E \simeq \Delta H = -28\,800$ кДж/моль (см. раздел 2.2). Следовательно, в соответствии с формулой (1.27) максимальный коэффициент полезного действия равен

$$\eta_{\text{макс}} = \Delta G/\Delta H = -2880/-2880 = 1{,}0.$$

В действительности $\eta$ равен примерно 0,4, т. е. приблизительно 60 % энергии, запасенной в глюкозе, рассеивается в виде теплоты.

Выведенная на основе 2-го начала термодинамики энергия Гиббса является функцией состояния. Следовательно, так же, как и для энтальпии, может быть сформулирован *закон Гесса для энергии Гиббса* в следующей форме:

**изменение энергии Гиббса при образовании заданных продуктов из данных реагентов при постоянных давлении и температуре не зависит от числа и вида реакций, в результате которых образуются эти продукты.**

Важный пример применения закона Гесса — расчет энергии Гиббса реакции окисления глюкозы дикислородом. Изменение энергии Гиббса в этой реакции при $p = 101$ кПа и $T = 298$ К, определенное вне организма, равно $\Delta G° = -2880$ кДж/моль. Соответствующее термохимическое уравнение записывается в виде

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O,\ \Delta G°_{\text{р-я}} = -2880 \text{ кДж/моль}$$

В клетках организма эта реакция осуществляется через целый ряд последовательных стадий, изученных биохимиками. Можно предсказать, исходя из закона Гесса, что сумма изменений энергий Гиббса во всех промежуточных реакциях равна $\Delta G°_{\text{р-я}}$.

$$\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \ldots + \Delta G_n = \Delta G°_{\text{р-я}}.$$

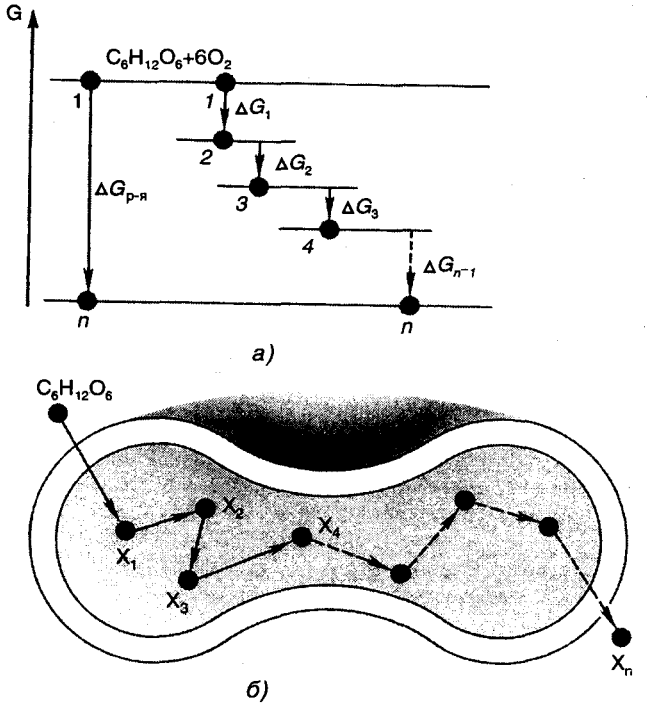



Рис. 1.9. Диаграмма изменений энергии Гиббса (*а*) в последовательных стадиях биоокисления глюкозы в клетке (*б*)

Это предсказание хорошо согласуется с экспериментальными данными, как иллюстрируется диаграммой Гиббса (рис. 1.9, *а*). На этой диаграмме отложены уровни энергии Гиббса, соответствующие исходным реагентам — глюкозе и дикислороду, а также промежуточным продуктам — интермедиатам: фруктозофосфату, лактату, пирувату и др. Расстояние между уровнями определяется величинами $\Delta G_1$, $\Delta G_2$, $\Delta G_3$, ....

Очевидно, что диаграмма энергий Гиббса аналогична энтальпийной диаграмме (см. рис. 1.4). Суммарная высота энергетических ступеней между начальным и конечным уровнями («этажами») одинакова, независимо от числа ступеней. Отсюда можно сделать вывод, что для реакции $aA + bB = cC + dD$ справедливо *следствие закона Гесса для энергии Гиббса*:

**энергия Гиббса реакции равна алгебраической сумме энергий Гиббса образования стехиометрического количества продуктов за вычетом алгебраической суммы энергий Гиббса образования стехиометрического количества реагентов:**

$$\Delta G_{р\text{-}я} = (n_C \Delta G_C + n_D \Delta G_D) - (n_A \Delta G_A + n_B \Delta G_B). \qquad (1.29)$$

Экспериментально определенные энтальпии образования $\Delta H_i^\circ$ и энергии Гиббса $\Delta G_i^\circ$ различных биогенных веществ $X_i$ в стандартных условиях ($p = 101$ кПа, $T = 298$ К) сведены в таблицы (см. табл. 1.1). С помощью этих табличных данных на основе закона Гесса можно проводить биоэнергетические расчеты для большого числа биохимических реакций и прогнозировать их протекание.

### 1.5. Химическое равновесие

Законы термодинамики позволяют решать важные задачи при исследовании процессов метаболизма в биологических системах. В частности, по известным концентрациям питательных веществ и продуктов их превращения в тканях организма можно не только рассчитывать энергетику, но и предсказывать преимущественное направление биохимических превращений. Такие расчеты и предсказания очень важны для разработки методов медицинской диагностики. При этом удобно пользоваться не 1-м и 2-м началом термодинамики непосредственно, а их следствиями, выведенными для химического равновесия. Такими следствиями являются уравнение изотермы химической реакции и закон действующих масс (ЗДМ) для химического равновесия.

**Обратимые и необратимые по направлению реакции.** Рассмотрим несколько примеров химических реакций:

I. $H_2$ (г) + $I_2$ (т) $\rightleftarrows$ 2HI (г), $\Delta G^\circ = +1{,}6$ кДж/моль

II. Hb (р) + $O_2$ (г) $\rightleftarrows$ $HbO_2$ (р), $\Delta G^\circ = -11$ кДж/моль

III. $C_6H_{12}O_6$ (т) + $6O_2$ (г) $\rightleftarrows$ $6CO_2$ (г) + $6H_2O$ (ж), $\Delta G^\circ = -2880$ кДж/моль

Для реакций даны изменения энергии Гиббса $\Delta G^\circ$ в стандартных условиях: $p = 101{,}3$ кПа, $T = 298$ К. В этих условиях в реакции I газообразный водород и твердый иод взаимодействуют лишь незначительно, и образуется в небольшом количестве водород иодид. Более того, если в реакционный сосуд ввести вначале только HI — почти бесцветный газ, то через некоторое время он почти полностью превратится в фиолетовые пары иода и водород.

В реакции II кислород, введенный в реакционный сосуд с раствором гемоглобина Hb, реагирует с Hb неполностью. То же происходит и в легких различных животных. Если в качестве исходного взять раствор оксигемоглобина, то через некоторое время в системе обнаружатся Hb и $O_2$.

Таким образом, при стандартных условиях реакции I и II протекают как в прямом, так и в обратном направлении (обозначают двумя стрелками).

В реакции III глюкоза окисляется полностью до углерода диоксида и воды, если в системе имеется достаточное количество кислорода. В тех же условиях углерод диоксид, как хорошо известно, не реагирует с водой с образованием глюкозы, т. е.

реакция III идет в стандартных условиях в одном направлении.

На основе исследований различных химических превращений, протекающих как в неживой природе, так и в живых организмах, можно сформулировать следующее определение:

**обратимыми по направлению химическими реакциями называются такие реакции, которые при данных внешних условиях могут самопроизвольно протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.**

Важно понимать, что обратимость реакции по направлению нельзя отождествлять с термодинамической обратимостью процесса осуществления этой реакции. Например, при быстром протекании реакции I водорода с иодом происходит разогрев системы, процесс термодинамически необратим, хотя реакция может быть обращена по направлению при изменении условий.

Если при некоторых условиях прямая и обратная реакции идут, а количество реагентов и продуктов в системе не меняется, это означает, что в системе установилось химическое равновесие. В соответствии со 2-м началом термодинамики при равновесии энергия Гиббса системы постоянна. Это значит, что в реакции энергия Гиббса не меняется, т. е. $\Delta G_{\text{р-я}} = 0$.

Если в данных условиях энергия Гиббса реакции близка к нулю, это означает, что в этих условиях реакция обратима по направлению. Таким образом, изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{р-я}}$ может служить термодинамическим критерием обратимости реакции. Можно считать, что если $|\Delta G_{\text{р-я}}|$ по абсолютному значению не превышает 10 кДж/моль, т. е. $|\Delta G_{\text{р-я}}| \leqslant 10$ кДж/моль, реакция обратима в данных условиях. Если $|\Delta G_{\text{р-я}}| \gg 10$ кДж/моль, реакция необратима по направлению. В соответствии с данным критерием реакции I водорода с иодом ($|\Delta G_{\text{р-я}}| = 1{,}6$ кДж/моль) и II гемоглобина с кислородом ($|\Delta G_{\text{р-я}}| \simeq 10$ кДж/моль) обратимые, а реакция III глюкозы с кислородом ($|\Delta G_{\text{р-я}}| = 3000$ кДж/моль) необратима в стандартных условиях.

Следует иметь в виду, что реакции, необратимые в одних условиях, могут стать обратимыми при изменении условий. Так, например, реакция III глюкозы с кислородом становится обратимой в листьях растений при освещении.

**Обратимые по направлению физические процессы**. Термодинамические критерии применимы не только к химическим, но и к физическим процессам. К обратимым по направлению физическим процессам относятся растворение, испарение и плавление веществ, а осаждение, конденсация и кристаллизация веществ — процессы, им обратные. Такие процессы удобно изображать в виде схем перехода вещества X из одной фазы в другую:

$$\text{X (т)} \underset{\text{осаждение}}{\overset{\text{растворение}}{\rightleftharpoons}} \text{X (р)}, \quad \Delta G_{\text{раств}}$$

$$\text{X (т)} \underset{\text{кристаллизация}}{\overset{\text{плавление}}{\rightleftharpoons}} \text{X (ж)}, \quad \Delta G_{\text{пл}}$$

$$\text{X (т)} \underset{\text{конденсация}}{\overset{\text{испарение}}{\rightleftharpoons}} \text{X (т)}, \quad \Delta G_{\text{исп}}$$

По мере приближения к равновесию энергия Гиббса системы уменьшается. При достижении равновесия энергия Гиббса системы становится минимальной и перестает изменяться, состав фаз также перестает меняться, и изменение энергии Гиббса в процессе $\Delta G = 0$, следовательно, в рассмотренных выше процессах при равновесии $\Delta G_{\text{раств}} = 0$, $\Delta G_{\text{пл}} = 0$, $\Delta G_{\text{исп}} = 0$.

**Химический потенциал.** Энергия Гиббса системы в целом может быть рассчитана как сумма энергий Гиббса составляющих систему веществ — компонентов системы. Для таких расчетов используется химический потенциал вещества.

**Химическим потенциалом вещества X в данной системе называется величина, которая определяется энергией Гиббса, приходящейся на моль этого вещества при заданных условиях:**

$$\mu\,(\mathrm{X}) = \frac{G\,(\mathrm{X})}{n\,(\mathrm{X})}, \qquad (1.30)$$

где $\mu\,(\mathrm{X})$ — химический потенциал вещества X, Дж/моль; $G\,(\mathrm{X})$ — энергия Гиббса вещества X в системе, Дж; $n\,(\mathrm{X})$ — количество вещества X в системе, моль.

Таким образом, если вещество X содержится в системе в количестве $n$, то энергия Гиббса этого вещества равна

$$G\,(\mathrm{X}) = n\,(\mathrm{X})\,\mu\,(\mathrm{X}). \qquad (1.31)$$

Если система состоит из нескольких веществ $X_1$, $X_2$, $X_3$ в количествах $n_1$, $n_2$, $n_3$, то энергия Гиббса системы определяется суммой

$$G = n(\mathrm{X_1})\,\mu\,(\mathrm{X_1}) + n\,(\mathrm{X_2})\,\mu\,(\mathrm{X_2}) + n\,(\mathrm{X_3})\,\mu\,(\mathrm{X_3}), \qquad (1.32)$$

где $\mu\,(\mathrm{X_1})$, $\mu\,(\mathrm{X_2})$, $\mu\,(\mathrm{X_3})$ — химические потенциалы веществ $X_1$, $X_2$, $X_3$.

Если вещество X находится в растворе, химический потенциал этого вещества зависит от концентрации и природы растворителя. Анализ экспериментальных данных показывает, что эта зависимость носит логарифмический характер и имеет следующий вид:

$$\mu\,(\mathrm{X}) = \mu^{\circ}\,(\mathrm{X}) + RT \ln c\,(\mathrm{X}), \qquad (1.33)$$

где $\mu\,(\mathrm{X})$ — химический потенциал вещества X, Дж/моль, $\mu^{\circ}\,(\mathrm{X})$ — стандартный химический потенциал, постоянная для данного вещества X величина, не зависящая от концентрации; ln — логарифм натуральный (при основании $e = 2{,}72$); $c\,(\mathrm{X})$ — концентрация вещества X, моль/л.

На рис. 1.10 схематически изображен график зависимости химического потенциала $\mu\,(\mathrm{X})$ от концентрации $c\,(\mathrm{X})$. График наглядно показывает, что химический потенциал вещества монотонно возрастает с увеличением концентрации этого вещества в системе. При этом по мере увеличения концентрации скорость возрастания химического потенциала уменьшается. Стандартный химический потенциал $\mu^{\circ}\,(\mathrm{X})$ равен химическому потенциалу

вещества X при концентрации $c(X) = 1$ моль/л, как это следует из формулы (1.33) и показано на рис. 1.10.

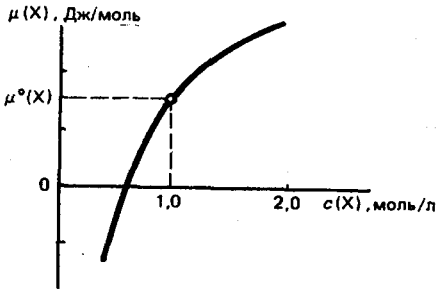



Рис. 1.10. Зависимость химического потенциала μ(X) вещества X от концентрации $c(X)$

Свойства химического потенциала в некотором отношении сходны со свойствами электрического потенциала. Из физики известно, что при переносе положительного электрического заряда $q$ из точки с потенциалом $\varphi_1$ в точку с потенциалом $\varphi_2$ система совершает работу $-W = q(\varphi_1 - \varphi_2)$, если $\varphi_1 > \varphi_2$ (рис. 1.11, *а*). Аналогично, в соответствии с определением энергии Гиббса, при переносе количества вещества $n(X)$ из раствора с химическим потенциалом $\mu_1(X)$ в раствор с химическим потенциалом $\mu_2(X_2)$ система совершает работу $-W = n(\mu_1 - \mu_2)$ (рис. 1.11, *б*). Кроме того, вещество самопроизвольно диффундирует из области с большим химическим потенциалом $\mu_1$ (концентрация больше) в область с меньшим потенциалом $\mu_2$ (концентрация меньше). Также самопроизвольно движется положительный заряд в электрическом поле от большего потенциала к меньшему.

**Закон действующих масс.** В ходе химической реакции количество реагентов уменьшается, а количество продуктов возрастает. Соответственно изменяются концентрации реагентов и продуктов. При достижении химического равновесия концентрации

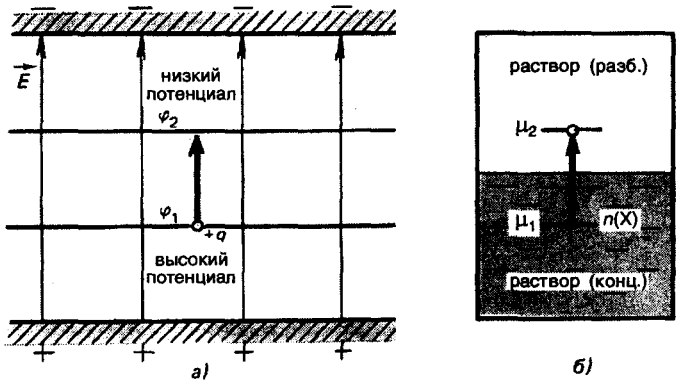



Рис. 1.11. Аналогия между потенциалом φ электрического поля $\vec{E}$ (*а*) и химическим потенциалом μ концентрационного поля (*б*)

веществ в системе перестают изменяться и остаются постоянными как угодно долго при неизменных внешних условиях. Эти концентрации называют равновесными. Норвежские физико-химики К. Гульдберг и П. Вааге установили (1864) на основе анализа экспериментальных данных закон, определяющий соотношение между равновесными концентрациями, названный законом действующих масс. Закон действующих масс является следствием 2-го начала термодинамики, так как выводится из соответствующего термодинамического условия равновесия.

Чтобы вывести закон действующих масс, рассмотрим обратимую по направлению реакцию общего вида

$$aA + bB \rightleftarrows pP + qQ,$$

где A, B — реагенты; P, Q — продукты; $a$, $b$, $c$, $q$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

С помощью формулы (1.33) запишем выражение химических потенциалов веществ A, B, P и Q через их концентрации $c(A)$, $c(B)$, $c(P)$, $c(Q)$:

$$\mu(A) = \mu^\circ(A) + RT \ln c(A),$$
$$\mu(B) = \mu^\circ(B) + RT \ln c(B),$$
$$\mu(P) = \mu^\circ(P) + RT \ln c(P),$$
$$\mu(Q) = \mu^\circ(Q) + RT \ln c(Q).$$

Из формулы (1.32) следует, что энергия Гиббса для стехиометрических количеств реагентов A и B равна:

$$G_1 = a\mu(A) + b\mu(B),$$

для стехиометрических количеств продуктов P и Q:

$$G_2 = p\mu(P) + q\mu(Q).$$

Изменение энергии Гиббса в результате реакции соответственно равняется

$$\Delta G_{р\text{-}я} = G_2 - G_1 = p\mu(P) - q\mu(Q) - a\mu(A) - b\mu(B).$$

Подставляя в полученное равенство выражения химических потенциалов через концентрации, после алгебраических преобразований приходят к следующему выражению:

$$\Delta G_{р\text{-}я} = \Delta G^\circ_{р\text{-}я} + RT \ln \Pi_c. \qquad (1.34)$$

Здесь $\Delta G^\circ_{р\text{-}я} = p\mu^\circ(P) + q\mu^\circ(Q) - a\mu^\circ(A) - b\mu^\circ(B)$ — постоянная для данной реакции величина, равная энергии Гиббса этой реакции при стандартных условиях.

Величина

$$\Pi_c = \frac{c^p(P)\, c^q(Q)}{c^a(A)\, c^b(B)} \qquad (1.35)$$

*—стехиометрическое соотношение* концентраций веществ, участвующих в реакции при заданных условиях. Как следует из 2-го

начала термодинамики, при равновесии $\Delta G = 0$ и из равенства (1.34) получают

$$\Delta G^{\circ}_{\text{р-я}} = -RT \ln K_c, \qquad (1.36)$$

где через $K_c$ обозначено значение $\Pi_c$ при химическом равновесии. Очевидно, что $K_c$ выражается через концентрации аналогично $\Pi_c$. Но вместо произвольных концентраций $c(\text{A})$, $c(\text{B})$, $c(\text{P})$, $c(\text{Q})$ надо брать равновесные концентрации, которые обозначают с помощью квадратных скобок соответственно [A], [B], [P], [Q]. В этих обозначениях значение $K_c$ для реакции $a\text{A} + b\text{B} = p\text{P} = q\text{Q}$ записывается в виде

$$K_c = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}.$$

Из уравнения (1.36) следует, что поскольку энергия Гиббса реакции $\Delta G^{\circ}_{\text{р-я}}$ при стандартных условиях величина постоянная, то и $K_c$ для данной реакции при данных температуре и давлении тоже величина постоянная:

$$K_c = \text{const}. \qquad (1.37)$$

Величину $K_c$ называют *константой равновесия реакции*. Соотношение (1.37) является математической записью закона действующих масс, который формулируется следующим образом:

**для обратимой реакции общего вида $a\text{A} + b\text{B} \rightleftarrows p\text{P} + q\text{Q}$ при постоянных внешних условиях в равновесии отношение произведений концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов с учетом стехиометрии есть величина постоянная, не зависящая от химического состава системы:**

$$K_c = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} = \text{const при } p,\ T = \text{const}. \qquad (1.38)$$

Как следует из выражения (1.38), единицы измерения константы равновесия определяются стехиометрией реакции. Например, для реакции I водорода с иодом константа равновесия записывается в виде $K_{\text{I}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2]\,[\text{I}_2]}$ и является величиной безразмерной. Для реакции II кислорода с гемоглобином константа равновесия $K_{\text{II}} = \frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{Hb}]\,[\text{O}_2]}$ и ее единица измерения л/моль.

Энергия Гиббса реакции $\Delta G_{\text{р-я}}$ и константа равновесия при данных условиях связаны между собой. Если подставить выражения $\Delta G^{\circ}_{\text{р-я}}$ и $\Pi_c$ из равенства (1.35) и (1.36) в уравнение (1.34), получают простое соотношение

$$\Delta G_{\text{р-я}} = RT \ln \frac{\Pi_c}{K_c}, \qquad (1.39)$$

где $\Pi_c = \frac{c^p(\text{P})\, c^q[\text{Q}]}{c^a(\text{A})\, c^b(\text{B})}$; $K_c = \frac{[\text{P}]^p [\text{Q}]^q}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$.

С помощью уравнения изотермы можно рассчитать энергию Гиббса реакции $\Delta G_{\text{р-я}}$ при заданном значении $\Pi_c$, если известна константа равновесия реакции $K_c$. И наоборот, если известна энергия Гиббса реакции при заданном $\Pi_c$, т. е. заданных концентрациях реагентов и продуктов, можно рассчитать константу равновесия $K_c$.

При стандартных условиях концентрации реагентов и продуктов принимают равными 1 моль/л. Следовательно, в соответствии с выражением (1.35) получают, что $\Pi_c^\circ = 1$ и уравнение изотермы реакции (1.39) для стандартных условий переходит в уравнение (1.36). Из уравнения (1.36) следует, что константа равновесия $K_c$ связана со стандартной энергией Гиббса реакции $\Delta G_{\text{р-я}}^\circ$ соотношением

$$K_c = e^{-\Delta G_{\text{р-я}}/(RT)}. \qquad (1.40)$$

Подстановка в уравнение (1.40) значений $\Delta G_{\text{р-я}}$ для рассмотренных реакций I—III дает такие константы равновесия: для реакции I водорода с иодом $K_c = 0{,}52$, для реакции II гемоглобина с кислородом $K_c = 86$ л/моль, для реакции III окисления глюкозы $K_c = 10^{500}$ моль$^5 \cdot$л$^{-5}$. Небольшие значения констант равновесия для реакций I и II позволяют сделать вывод, что при 298 К заметно идут как прямая, так и обратная реакции. Очень большое значение $K_c$ для реакции III окисления глюкозы указывает на практически необратимое протекание этой реакции в стандартных условиях. Эти выводы согласуются со сделанными ранее по значениям стандартных энергий Гиббса реакций.

Качественную оценку направления изучаемой реакции при заданных концентрациях легко сделать, если известна константа равновесия. Для этого по заданным концентрациям рассчитывают значение $\Pi_c$ и определяют отношение $\Pi_c/K_c$. Если $\Pi_c/K_c < 1$, реакция идет в прямом направлении, так как в соответствии с уравнением (1.39) энергия Гиббса реакции отрицательна.

С помощью уравнения изотермы (1.39) можно определить направление реакции общего вида $a\text{A} + b\text{B} = p\text{P} + q\text{Q}$ для заданных концентраций веществ A, B, P и Q при постоянной температуре $T$.

Если заданные концентрации реагентов $c(\text{A})$, $c(\text{B})$ и продуктов $c(\text{P})$, $c(\text{Q})$ таковы, что $\Pi_c < K_c$ (равновесие сдвинуто влево), отношение $\Pi_c/K_c < 1$, $\ln \Pi_c/K_c < 0$ и $\Delta G_{\text{р-я}} < 0$. В соответствии со 2-м началом термодинамики это означает, что реакция должна идти самопроизвольно в прямом направлении, т. е. вправо.

Если заданные концентрации реагентов и продуктов таковы, что $\Pi_c > K_c$ (равновесие сдвинуто вправо), отношение $\Pi_c/K_c > 1$, $\ln \Pi_c/K_c > 0$ и $\Delta G_{\text{р-я}} > 0$. В соответствии со 2-м началом термодинамики реакция должна идти самопроизвольно в обратном направлении, т. е. влево.

Если при заданных концентрациях реагентов и продуктов $\Pi_c = K_c$ отношение $\Pi_c/K_c = 1$, $\Delta G_{\text{р-я}} = 0$, то по 2-му началу термодинамики имеет место равновесие.

**Влияние различных факторов на химическое равновесие. Принцип Ле Шателье.** Уравнение изотермы реакции (1.39) позволяет прогнозировать изменение константы скорости реакции

и соответственно смещение равновесия при изменении концентрации какого-либо вещества или температуры.

Если в систему с установившимся химическим равновесием добавить какой-либо из реагентов, например A, то концентрация этого реагента станет больше равновесной $c(\mathrm{A}) > [\mathrm{A}]$. Соответственно $\Pi_c$ становится меньше $K_c$, отношение $\Pi_c/K_c < 1$, и в системе будет идти реакция вправо, пока снова не установится равновесие. При этом концентрация $c(\mathrm{A})$ будет уменьшаться и приближаться к исходному равновесному значению [A]. При добавлении в равновесную систему какого-нибудь из продуктов P или Q отношение $\Pi_c/K_c > 1$ и в системе реакция пойдет влево. При этом концентрации $c(\mathrm{P})$ и $c(\mathrm{Q})$ станут уменьшаться, приближаясь к исходным равновесным значениям [P] и [Q].

В общем случае на основе уравнения изотермы (1.39) можно показать, что при изменении концентрации какого-либо из веществ, находящихся в химическом равновесии, в системе стимулируется протекание реакции в таком направлении, которое способствует восстановлению первоначального значения измененной концентрации.

Уравнение изотермы реакции позволяет также прогнозировать смещение химического равновесия, т. е. изменение равновесных концентраций, при изменении температуры системы. Температурную зависимость константы равновесия в явном виде удобно представить с помощью соотношения (1.40), ранее полученного из уравнения изотермы

$$K_c = e^{-\Delta G^\circ/(RT)}.$$

Подставляя в это соотношение выражение энергии Гиббса $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ для стандартных условий, получают

$$K_c = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H^\circ/(RT)}.$$

Поскольку стандартные величины $\Delta S^\circ$ и $\Delta H^\circ$ не зависят от температуры, можно ввести обозначения $A = \Delta S^\circ/R$ и $B = \Delta H^\circ/R$, где $A$ и $B$ — константы. Тогда температурная зависимость для $K_c$ представится в виде

$$K_c = Ae^{-B/T}. \qquad (1.41)$$

При эндотермическом процессе ($\Delta H > 0$) константа $B$ положительна, и с увеличением температуры $K_c$ возрастает, т. е. с увеличением температуры равновесие смещается вправо. При этом происходит дополнительное поглощение теплоты, что должно приводить к снижению температуры системы.

При экзотермическом процессе ($\Delta H < 0$) константа $B$ в выражении (1.41) отрицательна, и с увеличением температуры $K_c$ убывает. Следовательно, концентрация продуктов падает, равновесие смещается влево, и также происходит поглощение теплоты, приводящее к снижению температуры системы.

Таким образом, при изменении температуры в системе сти-

мулируется смещение равновесия, способствующее восстановлению первоначальной температуры.

Французский физико-химик А. Ле Шателье (1850—1936), обобщая данные по влиянию различных факторов на равновесные системы, сформулировал *общий принцип*, позволяющий качественно прогнозировать наблюдаемое при этом смещение равновесия:

**воздействие какого-либо фактора на равновесную систему стимулирует смещение равновесия в таком направлении, которое способствует восстановлению первоначальных характеристик системы.**

Очевидно, что полученные на основе 2-го начала термодинамики выводы о влиянии температурного и концентрационного факторов на равновесие находятся в полном согласии с принципом Ле Шателье.

**Пример.** Рассмотрим влияние изменений парциального давления кислорода на процесс переноса кислорода в организме. В основе внешнего дыхания человека и млекопитающих лежит равновесие между гемоглобином Hb и оксигемоглобином $HbO_2$:

$$Hb + O_2 \rightleftarrows HbO_2$$

Венозная кровь поступает в легкие, где оказывается при повышенном давлении кислорода. В соответствии с принципом Ле Шателье рассматриваемое равновесие сдвигается вправо, в сторону $HbO_2$. В результате кровь насыщается кислородом. Артериальная кровь, поступающая в ткани, оказывается при пониженном парциальном давлении кислорода. Согласно принципу Ле Шателье равновесие смещается в сторону Hb. В результате кровь отдает кислород тканям.

Изучение физиологии различных организмов показывает, что регулирование многих биологических процессов основано на компенсирующем смещении того или иного равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье. В частности, постоянство показателя кислотности внутренней среды организма при внешних воздействиях основано на смещении равновесий буферных систем (см. ниже). Умение пользоваться принципом Ле Шателье позволяет прогнозировать многие изменения в организме, вызываемые внешними воздействиями.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Как изменить температуру, чтобы увеличить выход хлора в реакции

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2,\ \Delta H^\circ = -113{,}3\ \text{кДж/моль}$$

2. Какое значение имеет константа равновесия при 298 К, если $\Delta G^\circ = 0$?
3. Какое значение имеет $\Delta G^\circ$, если константа равновесия при 298 К равна 1?
4. Почему при приближении к 0 К энтропии веществ стремятся к 0?
5. Возможно ли понижение энтропии в процессе превращения для неизолированной системы?
6. Каким уравнением выражается константа равновесия для реакции

$$2A\,(г) + B\,(г) \rightleftarrows 2C\,(г) + D\,(г)$$

7. Каким уравнением выражается константа равновесия для реакции

$$A\,(г) + 3B\,(г) \rightleftarrows C\,(г) + D\,(т)$$

**8.** Записать закон действующих масс для равновесия

$$C\,(т) + CO\,(г) \rightleftarrows 2CO_2\,(г)$$

**9.** В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры:

$$CO\,(г) + C\,(т) \rightleftarrows 2CO_2\,(г);\ \Delta H^\circ = 171\ кДж$$

**10.** В каком направлении сместится равновесие при прибавлении к раствору щелочи

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

**11.** В организме человека реакция окисления этилового спирта протекает в две стадии. Первая — окисление этилового спирта до уксусного альдегида:

$$C_2H_5OH + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows CH_3CHO + H_2O;\ \Delta H_1^\circ = -256\ кДж$$

Вторая — уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты:

$$CH_3CHO + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3COOH;\ \Delta H_2^\circ = -237\ кДж$$

Рассчитайте $\Delta H^\circ$ реакции окисления этанола до уксусной кислоты, используя закон Гесса, а также ответьте на следующие вопросы: а) уксусный альдегид является довольно ядовитым веществом. Какие выводы можно сделать о вреде потребления алкоголя, если учесть, что окисление уксусного альдегида в уксусную кислоту протекает во времени? б) благоприятствует ли энтропийный фактор самопроизвольному протеканию реакции окисления спирта? в) вычислите $\Delta G^\circ$ реакции окисления этилового спирта и проанализируйте полученное значение.

**12.** Для процесса

$$2C\,(г) + O_2\,(г) = 2CO\,(г);\ \Delta H^\circ = -221\ кДж,\ \Delta G^\circ = -275\ кДж$$

Благоприятствует ли энтропийный фактор самопроизвольному протеканию процесса? Ответ подтвердите расчетом.

**13.** Рассчитайте $\Delta H^\circ$ сгорания этанола, если известно, что при сгорании 4,6 г спирта выделяется 137 кДж теплоты. Сжигание проводили в стандартных условиях.

**14.** Рассчитайте $\Delta H^\circ$ реакции нейтрализации угольной кислоты и сильной одноосновной кислоты щелочью согласно уравнениям:

$$H_2CO_3\,(aq) + OH^-\,(aq) = H_2O\,(ж) + HCO_3^-\,(aq);\ \Delta H_1$$
$$H^+\,(aq) + OH^-\,(aq) = H_2O\,(ж);\ \Delta H_2$$

**15.** Какую работу можно получить при полном окислении 9 г фруктозы?

**16.** Какую работу выполняет человек массой $m = 80$ кг, который поднимается по лестнице на высоту 1 м (сила земного притяжения $F = mg$, где $g = 9{,}81$ м/с$^2$)?

**17.** В организме человека в результате метаболизма образуется глицерин $(CH_2OH)_2CHOH$, который далее превращается в $CO_2$ (г) и $H_2O$ (г). Вычислите $\Delta G^\circ$ реакции, если $\Delta G^\circ_{обр}$ (глицерин) = —480 кДж/моль.

**18.** Какое количество теплоты поглотится при растворении в воде 23,8 г калия бромида, если $\Delta H_{раств} = 17$ кДж/моль?

**19.** При растворении в воде 27,6 г натрия нитрита поглотилось 4,52 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную теплоту растворения натрий нитрита.

**20.** Сколько теплоты выделится при взрыве 16,8 л гремучего ($H_2 + O_2$) газа при нормальных условиях?

**21.** $\Delta H^\circ$ растворения $SrCl_2$ и $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ составляют —47,6 и +30,9 кДж/моль. Вычислите $\Delta H^\circ$ гидратации $SrCl_2$.

**22.** Как меняется энтропия в реакции

$$C_2H_2\,(г) + H_2\,(г) = C_2H_4\,(г)$$

**23.** Рассчитайте $\Delta G^\circ$ реакции

$$CH_2O\,(г) + H_2\,(г) = CH_3OH\,(ж)$$

**24.** При сжигании метана объемом 1 м$^3$ (н. у.) выделяется 39 800 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную теплоту сгорания метана (кДж/моль).

**25.** Для реакции

$$H_3PO_4 + \text{аденозин} \rightleftarrows \text{АМФ} + H_2O;\ \Delta G^\circ = 14\ \text{кДж/моль}$$

В каком направлении реакция идет самопроизвольно при стандартных условиях? Каково значение константы равновесия?

**26.** Константа равновесия реакции

$$CaSO_4\,(т) + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$$

равна $10^{-5}$ моль$^2$/л$^2$. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов кальция, если равновесная концентрация ионов $SO_4^{2-}$ равна $10^{-2}$ моль/л.

**27.** Константа равновесия реакции

$$C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$$

при некоторой температуре равна 10 кПа$^{-1}$. В каком направлении идет реакция при следующих парциальных давлениях веществ: этилен — 1 кПа, водород — 2 кПа, этан — 3 кПа?

# Глава 2

## УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

**Изучив эту главу, вы должны уметь:**

**характеризовать следующие понятия и объяснить их взаимосвязь: а) раствор и его компоненты; б) молярная концентрация и массовая доля компонента; в) растворимость вещества; г) осмос и изотонический физиологический раствор;**

**формулировать и применять для расчета свойств растворов законы: а) растворимости Генри, Дальтона и Сеченова; б) распределения Нернста; в) осмоса Вант-Гоффа; г) изменения давления пара Рауля; д) диффузии Фика.**

### 2.1. Основные понятия

Растворы имеют большое значение как в промышленности, так и в медицине. По современным представлениям жизнь возникла в океане, который представлял собой водный раствор неорганических и органических веществ. В ходе эволюции живые организмы развивались и изменялись. Многие из них покинули океан и перешли на сушу и в воздух. Однако животные и растения, покинув морскую колыбель, сохранили в своих организмах водные растворы, содержащие различные неорганические ионы и органические вещества. Растворами являются плазма крови, спинно-мозговая жидкость и лимфа. Лекарственные вещества эффективны лишь в растворенном состоянии или должны перейти в растворенное состояние в организме.

Изучение свойств растворов показывает, что их поведение подчиняется ряду законов, которые необходимо учитывать в медицинской практике. В этой главе будут рассмотрены эти законы и значение их в жизнедеятельности организмов.

**Раствором называют находящуюся в состоянии равновесия гомогенную систему переменного состава из двух или более веществ.**
**Вещества, составляющие раствор, называют компонентами раствора.**

По агрегатному состоянию растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми (рис. 2.1). Например, смеси газов (воздух) являются газообразными растворами; растворы солей

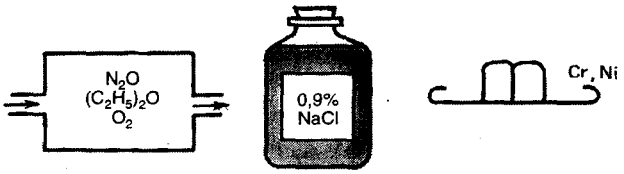



Рис. 2.1. Агрегатные состояния растворов, применяемых в медицине:

*а* — азот моноксид и эфир в кислороде (газовый наркоз); *б* — натрий хлорид в воде (физиологический раствор); *в* — хром в никеле (зубной протез)

в воде — жидкими; сплавы золота с медью, никеля с медью и другие — твердыми растворами.

Для медиков наибольший интерес представляют жидкие водные растворы, которые и будут рассмотрены в данном разделе.

Любой раствор состоит из растворенных веществ и растворителя, хотя эти понятия в известной степени условны. Например, в зависимости от соотношения количеств спирта и воды эта система может быть раствором спирта в воде или воды в спирте.

Обычно растворителем считают тот компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы (твердое вещество) растворителем считается вода.

В растворах электролитов вне зависимости от соотношения компонентов электролиты рассматриваются как растворенные вещества (например, 96 %-ный раствор серной кислоты в воде).

**Значение растворов в жизнедеятельности организмов.** Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии.

Учение о растворах представляет для медиков особый интерес потому, что важнейшие биологические жидкости — кровь, лимфа, моча, слюна, пот являются растворами солей, белков, углеводов, липидов в воде. Усвоение пищи связано с переходом питательных веществ в растворенное состояние. Биохимические реакции в живых организмах протекают в растворах.

Биожидкости участвуют в транспорте питательных веществ (жиров, аминокислот, кислорода), лекарственных препаратов к органам и тканям, а также в выведении из организма метаболитов (мочевины, билирубина, углекислого газа и т. д.). Состав некоторых биологических жидкостей приведен в табл. 2.1. Плазма крови является средой для клеток — лимфоцитов, эритроцитов, тромбоцитов.

В жидких средах организма поддерживается постоянство кислотности, концентрации солей и органических веществ. Такое постоянство называется концентрационным гомеостазом.

Таблица 2.1. **Ионный состав некоторых биожидкостей, ммоль/л**

| Биожидкость | $Na^+$ | $K^+$ | $Ca^{2+}$ | $Cl^-$ | $HCO_3^-$ | Мас. доля белка, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Плазма крови | 140 | 5 | 2,5 | 105 | 27 | 6—8 |
| Цереброспинальная жидкость | 140 | 3 | 1,3 | 120 | 21 | 0,03 |
| Синовиальная жидкость | 140 | 4 | — | 120 | 25 | 0,03 |
| Асцитическая жидкость | 135 | 3,5 | 1,8 | 105 | 30 | — |
| Пот | 75 | 5 | 2,5 | 75 | — | — |
| Слезы | 140 | 5 | — | 115 | 20 | 0,8 |
| Слюна | 60—100 | 7—20 | 1,5—4 | 60—80 | 10—20 | 0,5 |
| Желудочный сок | 20—60 | 6—7 | — | 145 | — | 0,5 |
| Панкреатический сок | 150 | 7 | 3 | 80 | 80 | 1,2 |
| Моча | 150 | 36 | 5 | 160 | — | — |

Приведенные примеры подчеркивают важность изучения свойств растворов для медиков.

**Вода как растворитель.** Самым распространенным растворителем на нашей планете является вода. Тело среднего человека массой 70 кг содержит примерно 40 кг воды. При этом около 25 кг воды приходится на жидкость внутри клеток, а 15 кг составляет внеклеточная жидкость, в которую входят плазма крови, межклеточная жидкость, спинно-мозговая жидкость, внутриглазная жидкость и жидкое содержимое желудочно-кишечного тракта. У животных и растительных организмов вода составляет обычно более 50 %, а в ряде случаев содержание воды достигает 90—95 %.

В табл. 2.2. приведены для сравнения физико-химические свойства воды и других жидкостей. Вследствие своих аномальных свойств вода — уникальный растворитель, прекрасно приспособленный для жизнедеятельности.

Прежде всего вода хорошо растворяет ионные и многие полярные соединения. Такое свойство воды связано в значительной мере с ее высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 78{,}5$). Поскольку силы притяжения между ионами, согласно закону Кулона, меняются обратно пропорционально величине $\varepsilon$, притяжение между ионами уменьшается примерно в восемьдесят раз при растворении ионных соединений в воде. В результате многие ионные соединения диссоциируют и отличаются высокой растворимостью в воде.

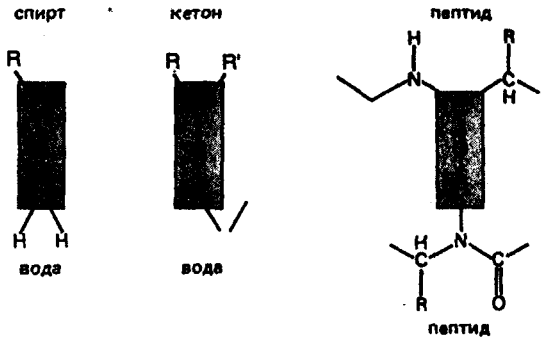
Другой многочисленный класс веществ, хорошо растворимых в воде, включает такие полярные органические соединения, как сахара, альдегиды, кетоны, спирты. Их растворимость в воде объясняется склонностью молекул воды к образованию полярных связей с полярными функциональными группами этих веществ,

Таблица 2.2. **Физико-химические свойства растворителей**

| Свойство | Вода | Спирт этиловый | Гексан |
|---|---|---|---|
| Температура плавления (замерзания), К | 273 | 161 | 178 |
| Температура кипения, К | 373 | 352 | 342 |
| Плотность кг/м$^3$ при 277 К | 1000 | | |
| при 273 К | 916,7 | | |
| при 293 К | 999,9 | 789 | 659 |
| Молярная теплоемкость С, Дж/(К·моль) | 75,3 | 112 | 195 |
| Молярная теплота плавления, кДж/моль | 6,00 | 5,02 | |
| Диэлектрическая проницаемость | 78,5 | 25,2 | 1,9 |
| Молярная теплота испарения, кДж/моль | 40,8 | 39,3 | 31,5 |
| Вязкость, Н·с/м$^2$ при 293 К | 0,001 | 0,0012 | 0,0032 |
| Дипольный момент*, Кл·м | $6{,}1\cdot10^{-30}$ | $5{,}7\cdot10^{-30}$ | 0 |
| Поверхностное натяжение, Н/м при 293 К | 0,0728 | 0,0223 | 0,0184 |

* $1\cdot10^{-30}$ Кл·м = 1 *D*.

например, с гидроксильными группами спиртов и сахаров или с атомом кислорода карбонильной группы альдегидов и кетонов. Ниже приведены примеры водородных связей, важных для растворимости веществ в биологических системах:




Вследствие высокой полярности вода вызывает гидролиз веществ.

Так как вода составляет основную часть внутренней среды организма, то она обеспечивает процессы всасывания, передвижения питательных веществ и продуктов обмена в организме.

Необходимо отметить, что вода является конечным продуктом биологического окисления веществ, в частности глюкозы. Образование воды в результате этих процессов сопровождается выделением большого количества энергии — приблизительно 21—29 кДж/моль.

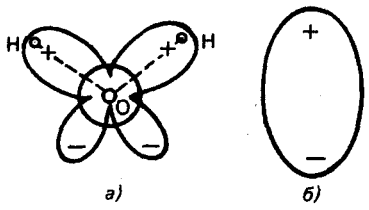



Рис. 2.2. Строение молекулы воды: *а* — распределение зарядов в молекуле; *б* — схематическое изображение

Важны и другие аномальные свойства воды: высокое поверхностное натяжение, низкая вязкость, высокие температуры плавления и кипения и более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом (см. табл. 2.2).

Молекула воды образуется из двух атомов водорода и атома кислорода. Угол между связями составляет 104,5°. В результате асимметрии в распределении электронов вокруг атома кислорода центр отрицательного электрического заряда (неподеленной пары) электронного облака не совпадает с центром положительного заряда атома кислорода. Это приводит к появлению большого электрического дипольного момента молекулы воды (рис. 2.2), определяющего ее полярные свойства и хорошую растворимость полярных и низкую растворимость неполярных веществ в воде.

Для воды характерно наличие ассоциатов — групп молекул, соединенных водородными связями.

В зависимости от сродства к воде функциональные группы растворяемых частиц подразделяются на *гидрофильные* (притягивающие воду), легко сольватируемые водой, *гидрофобные* (отталкивающие воду) и *дифильные* (рис. 2.3).

К гидрофильным группам относятся полярные функциональные группы: гидроксильная —OH, амино —$NH_2$, тиольная —SH, карбоксильная —COOH. К гидрофобным — неполярные группы, например углеводородные радикалы: $CH_3—(CH_2)_n—$, $C_6H_5—$. К дифильным относят вещества (аминокислоты, белки,

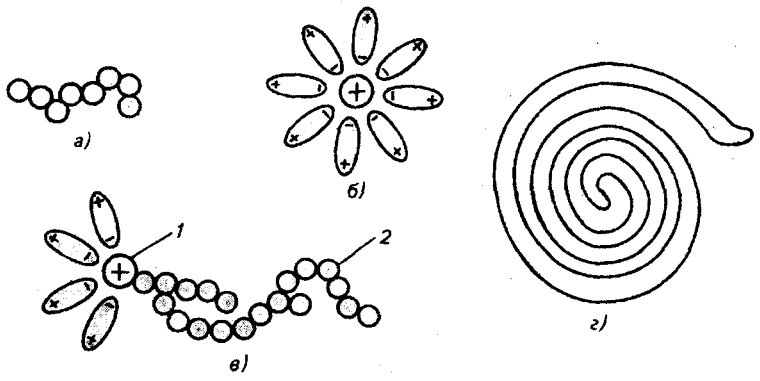



Рис. 2.3. Отношение веществ к воде:
*а* — гидрофобная молекула; *б* — гидрофильный ион; *в* — дифильная молекула; *г* — белковая молекула, свернутая в глобулу; *1* — гидрофильная часть; *2* — гидрофобная часть

нуклеиновые кислоты), молекулы которых содержат как гидрофильные группы: —OH, —$NH_2$, —SH, —COOH, так и гидрофобные группы: $CH_3$—$(CH_2)_n$—, $C_6H_5$—.

При растворении дифильных веществ происходит изменение структуры воды как результат взаимодействия с гидрофобными группами. Степень упорядочения молекул воды, близко расположенных к гидрофобным группам, увеличивается, и контакт молекул воды с гидрофобными группами сводится к минимуму. Гидрофобные группы, ассоциируясь, выталкивают молекулы воды из области своего расположения. В соответствии со 2-м началом термодинамики молекулы органических веществ в растворе стремятся перейти в более стабильную конформацию, имеющую меньшую энергию Гиббса. В глобулярных белках (альбумин, глобулины) уменьшение контакта гидрофобных групп с молекулами воды осуществляется в результате сворачивания полипептидных цепей в более компактные структуры. При этом значительная часть гидрофобных групп оказывается внутри глобулы, а гидрофильные группы — снаружи.

**Классификация растворов.** Растворы веществ с молярной массой меньше 5000 г/моль называют растворами низкомолекулярных соединений (НМС), а растворы веществ с молярной массой больше 5000 г/моль — растворами высокомолекулярных соединений (ВМС).

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы НМС подразделяют на два класса — растворы электролитов и неэлектролитов.

*Растворы электролитов* — растворы диссоциирующих на ионы солей, кислот, оснований, амфолитов. Например, растворы $KNO_3$, HCl, KOH, $Al(OH)_3$, глицина.

Электрическая проводимость растворов электролитов выше, чем растворителя.

*Растворы неэлектролитов* — растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде. Например, растворы сахарозы, глюкозы, мочевины. Электрическая проводимость растворов неэлектролитов мало отличается от растворителя.

Растворы НМС — электролитов и неэлектролитов — называют истинными в отличие от коллоидных растворов. Истинные растворы характеризуются гомогенностью состава и отсутствием поверхности раздела между растворенным веществом и растворителем. Размер растворенных частиц — ионов и молекул — меньше $10^{-9}$ м.

Большинство ВМС — полимеры, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок, или мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями. Растворы ВМС, в состав которых входит большое число функциональных групп, способных к ионизации, называют *растворами полиэлектролитов.*

К полиэлектролитам относятся поликислоты (гепарин, полиаденилова кислота, полиаспарагиновая кислота и др.), полиоснования (полилизин), полиамфолиты (белки, нуклеиновые кислоты).

Свойства растворов ВМС существенно отличаются от свойств растворов НМС. Поэтому они будут рассмотрены в отдельном разделе. Данная глава посвящена растворам низкомолекулярных электролитов, амфолитов и неэлектролитов.

## 2.2. Концентрация растворов и способы ее выражения

Важной характеристикой раствора является концентрация. Этой величиной определяются многие свойства растворов.

**Концентрацией вещества — компонента раствора — называют величину, измеряемую количеством растворенного вещества, содержащегося в определенной массе или объеме раствора или растворителя.**

Наиболее часто применяемые способы выражения концентрации: массовая доля, молярная, моляльная, молярная концентрация эквивалента, молярная доля, объемная доля, титр.

*Массовую долю* $w(X)$ выражают в долях единицы, процентах (%), промилле (тысячная часть процента) и в миллионных долях (млн$^{-1}$). Массовую долю рассчитывают по формулам:

$$w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-р})},$$

$$w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{р-р})} 100\ \%,$$

где $m(X)$ — масса данного компонента X (растворенного вещества), кг (г); $m(\text{р-р})$ — масса раствора, кг (г).

*Молярную концентрацию* $c(X)$ выражают в моль/м$^3$, моль/дм$^3$, моль/см$^3$, моль/л, моль/мл. В медицине предпочтительнее применение единиц моль/л. Молярную концентрацию рассчитывают по формуле

$$c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{р-р})} = \frac{m(X)}{M(X)\,V(\text{р-р})},$$

где $n(X)$ — количество растворенного вещества системы, моль; $M(X)$ — молярная масса растворенного вещества, кг/моль или г/моль; $m(X)$ — масса растворенного вещества соответственно, кг или г; $V(\text{р-р})$ — объем раствора, л.

*Моляльную концентрацию* $b(X)$ выражают в единицах моль/кг. Форма записи, например: $b(HCl) = 0{,}1$ моль/кг. Рассчитывают моляльную концентрацию по формуле

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(\text{р-ль})} = \frac{m(X)}{M(X)\,m(\text{р-ль})},$$

где $m(\text{р-ль})$ — масса растворителя, кг.

В химии широко используют понятие *эквивалента* и фактора *эквивалентности*.

**Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону, или в данной обменной реакции между солями — единице заряда.**

Соответственно для растворов используют понятие молярной концентрации эквивалента.

**Фактор эквивалентности $f_{экв}(X)$ — число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции или единице заряда в данной обменной реакции между солями.**

Фактор эквивалентности рассчитывают на основе стехиометрии данной реакции из равенства

$$f_{экв}(X) = 1/z,$$

где $z$ — основность кислоты или кислотность основания данной кислотно-основной реакции, а также число электронов, присоединяемых или теряемых частицей в данной окислительно-восстановительной реакции.

В обменных реакциях без участия протонов $z$ — суммарный заряд обменивающихся ионов в молекуле вещества, участвующего в конкретной химической реакции; $z$ — величина безразмерная.

**Молярной массой эквивалента вещества X (масса одного моля эквивалента вещества) называют величину, измеряемую произведением фактора эквивалентности на молярную массу вещества X**

$$M({}^1/_zX) = {}^1/_zM(X),$$

где $M({}^1/_zX)$ — молярная масса эквивалента.

Единицы измерения *молярной массы эквивалентов* — кг/моль, г/моль.

*Молярную концентрацию эквивалентов* (нормальную концентрацию) обозначают $c({}^1/_zX)$. Единицы ее измерения — моль/м$^3$, моль/дм$^3$, моль/см$^3$, моль/л, моль/мл. В медицине чаще используют единицу моль/л. Форма записи, например, $c({}^1/_5KMnO_4) = 0{,}1$ моль/л.

Молярную концентрацию эквивалента рассчитывают по формуле

$$c({}^1/_zX) = \frac{n({}^1/_zX)}{V(\text{р-р})},$$

где $n({}^1/_zX)$ — количество вещества эквивалентов, моль; $V$ (р-р) — объем раствора, л.

Молярная концентрация и молярная концентрация эквивалентов связаны соотношением:

$$c(1/z(X)) = zc(X).$$

Молярную долю $x(X_i)$ выражают в долях единицы или в процентах. Молярную долю рассчитывают по формуле

$$x(X_i) = \frac{n(X_i)}{\sum\limits_i n(\text{р-р})},$$

где $n(X_i)$ — количество вещества данного компонента, моль; $\sum\limits_i n$ (р-р) — суммарное количество всех компонентов раствора, моль.

*Объемную долю* $\varphi(X)$ выражают в долях единицы или в процентах, ее рассчитывают по формуле

$$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(\text{р-р})},$$

где $V(X)$ — объем данного компонента X раствора, а $V$ (р-р) — общий объем раствора.

*Титр раствора* обозначают $T(X)$, единица измерения — кг/см$^3$, г/см$^3$, г/мл. Титр раствора можно рассчитать по формуле

$$T(X) = \frac{m(X)}{V(\text{р-р})},$$

где $m(X)$ — масса вещества, обычно г; $V$ (р-р) — объем раствора, мл.

В клинической практике нередко выражают концентрацию ионов в миллиграмм процентах (мг %). Это масса вещества, выраженная в миллиграммах на 100 мл раствора.

## 2.3. Процесс растворения

Природа процесса растворения сложна. Естественно возникает вопрос, почему некоторые вещества легко растворяются в одних растворителях и плохо растворимы или практически нерастворимы в других.

Образование растворов всегда связано с теми или иными физическими процессами. Одним из таких процессов является диффузия растворенного вещества и растворителя. Благодаря диффузии частицы — молекулы, ионы — удаляются с поверхности растворяющегося вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Именно поэтому в отсутствие перемешивания скорость растворения зависит от скорости диффузии. Однако нельзя лишь физическими процессами объяснить неодинаковую растворимость веществ в различных растворителях.

Великий русский химик Д. И. Менделеев (1834—1907) считал, что важную роль при растворении играют химические процессы. Он доказал существование гидратов серной кислоты $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и некоторых других веществ, например $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$. В этих случаях растворение сопровождается образованием химических связей частиц растворяемого вещества и растворителя. Этот процесс называется *сольватацией;* в частном случае, когда растворителем является вода, — *гидратацией.*

Как установлено, в зависимости от природы растворенного вещества сольваты (гидраты) могут образовываться в результате физических взаимодействий: ион-дипольного взаимодействия, например, при растворении веществ с ионной структурой (NaCl и др.); диполь-дипольного взаимодействия — при растворении веществ с молекулярной структурой (органические вещества).

Химические взаимодействия осуществляются за счет донорно-акцепторных связей — здесь ионы растворенного вещества являются акцепторами электронов, а растворители ($H_2O$, $NH_3$) — донорами электронов (например, образование аквакомплексов), а также в результате образования водородных связей (например, растворение спирта в воде).

Доказательствами химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем являются тепловые эффекты и изменение окраски, сопровождающие растворение.

Например, при растворении калия гидроксида в воде выделяется теплота:

$$KOH + xH_2O = KOH(H_2O)_x; \quad \Delta H^\circ_{\text{раств}} = -55 \text{ кДж/моль}$$

а при растворении натрия хлорида теплота поглощается:

$$NaCl + xH_2O = NaCl(H_2O)_x; \quad \Delta H^\circ_{\text{раств}} = +3{,}8 \text{ кДж/моль}$$

**Теплоту, выделяемую или поглощаемую при растворении 1 моль вещества, называют теплотой растворения $Q_{\text{раств}}$.**

В соответствии с 1-м началом термодинамики

$$Q_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{раств}},$$

где $\Delta H_{\text{раств}}$ — изменение энтальпии при растворении данного количества вещества.

Растворение в воде безводного меди сульфата белого цвета приводит к появлению интенсивной голубой окраски. Образование сольватов, изменение окраски, тепловые эффекты, как и ряд других фактов, свидетельствуют об изменении химической природы компонентов раствора при его образовании.

Таким образом, в соответствии с современными представлениями растворение — физико-химический процесс, в котором играют роль как физические, так и химические взаимодействия.

## 2.4. Термодинамика процесса растворения

Согласно 2-му началу термодинамики при $p$, $T = \text{const}$ вещества самопроизвольно могут растворяться в каком-либо растворителе, если в результате этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается, т. е.

$$\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0.$$

Величину $\Delta H$ называют *энтальпийным фактором,* а величину $T\Delta S$ — *энтропийным фактором растворения.*

При растворении жидких и твердых веществ энтропия системы обычно возрастает ($\Delta S > 0$), так как растворяемые вещества из более упорядоченного состояния переходят в менее упорядоченное (табл. 2.3). Вклад энтропийного фактора, способствующий увеличению растворимости, особенно заметен при повышен-

Таблица 2.3. **Стандартные термодинамические характеристики растворения веществ в воде ($T$ = 298 К, $p$ = 101,3 кПа)**

| Растворяемое вещество | $\Delta H^\circ_{\text{раств}}$, кДж/моль | $\Delta S^\circ_{\text{раств}}$, Дж/(К·моль) | $\Delta G^\circ_{\text{раств}}$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| $NH_4NO_3$ | +27,1 | +110,2 | −6,3 |
| NaCl | +3,77 | +43,5 | −9,2 |
| KCl | +17,2 | +74,9 | −5,0 |
| $KNO_3$ | +34,9 | +115,2 | +0,5 |
| KOH | −55,6 | +31,5 | −65,0 |
| LiBr | −49,0 | +19,7 | −54,4 |
| LiCl | −37,2 | +7,5 | −39,3 |
| $CaCl_2$ | −76,8 | +475 | 218,3 |
| $N_2$ | −10,5 | −26,6* | −2,6 |
| $O_2$ | −12,1 | −26,6* | −4,2 |
| $CO_2$ | −19,4 | −98,2 | +8,4 |
| $CO(NH_2)_2$ | +15,1 | +71,1 | −5,9 |
| $CH_3COOH$* | −1,3 | +20,1 | −7,1 |
| $C_6H_{12}O_6$ | +9,4 | — | — |

* Недиссоциированная.

ных температурах, потому что в этом случае множитель $T$ велик, и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ также велико, соответственно возрастает убыль энергии Гиббса. Например, при 298 К для KOH $T\Delta S = +9{,}4$ кДж/моль, для NaCl $T\Delta S = +13{,}0$ кДж/моль, при 373 К, соответственно, +11,7 и +16,2 кДж/моль.

При растворении газов в жидкости энтропия системы обычно уменьшается ($\Delta S < 0$), так как растворяемое вещество из менее упорядоченного состояния (большой объем) переходит в более упорядоченное (малый объем) (см. табл. 2.3). Снижение температуры благоприятствует растворению газов, потому что в этом случае множитель $T$ мал и абсолютное значение произведения $T\Delta S$ будет тем меньше, а убыль энергии Гиббса тем больше, чем ниже значение $T$.

В процессе образования раствора энтальпия системы также может как увеличиваться (NaCl), так и уменьшаться (KOH) (см. табл. 2.3). Изменение энтальпии процесса растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ нужно рассматривать в соответствии с законом Гесса как алгебраическую сумму эндо- и экзотермических вкладов всех процессов, сопровождающих процесс растворения. Это эндотермические эффекты разрушения кристаллической решетки веществ, разрыва связи молекул, разрушения исходной структуры растворителя и экзотермические эффекты образования различных продуктов взаимодействия, в том числе сольватов.

Для простоты изложения приращение энтальпии растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ можно представить как разность энергии $E_{\text{кр}}$, затрачиваемой на разрушение кристаллической решетки растворяемого вещества, и энергии $E_{\text{сол}}$, выделяющейся при сольватации частиц растворенного вещества молекулами растворителя (рис. 2.4). Иначе говоря, изменение энтальпии представляет собой алгебраическую сумму изменения энтальпии $\Delta H_{\text{кр}}$ в результате разрушения кристаллической решетки и изменения энтальпии $\Delta H_{\text{сол}}$ за счет сольватации частицами растворителя

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{кр}} + \Delta H_{\text{сол}},$$

где $\Delta H_{\text{раств}}$ — изменение энтальпии при растворении.

Например, при растворении NaCl в воде изменение энтальпии равно:

$$\Delta H_{\text{раств}}(\text{NaCl}) = \Delta H_{\text{кр}}(\text{NaCl}) + \Delta H_{\text{гидр}}(\text{Na}^+) + \Delta H_{\text{гидр}}(\text{Cl}^-)$$

где $\Delta H_{\text{гидр}}(\text{Na}^+)$ и $\Delta H_{\text{гидр}}(\text{Cl}^-)$ — соответственно изменения энтальпии при гидратации ионов натрия и хлора.

При растворении газов энтальпия $\Delta H_{\text{кр}} = 0$, так как не нужно затрачивать энергию на разрушение кристаллической решетки. Поэтому процесс растворения газов почти всегда процесс экзотермический ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$) (см. табл. 2.3).

Однако растворение благородных газов в органических растворителях нередко сопровождается поглощением теплоты, например гелия и неона в ацетоне, бензоле, этаноле, циклогексане.

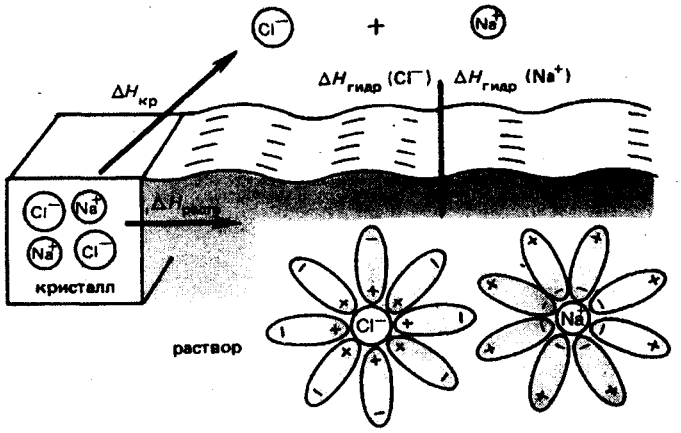



Рис. 2.4. Растворение кристалла NaCl в воде:
$\Delta H_{кр}$ — изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки; $\Delta H_{гидр}$ ($Cl^-$) и $\Delta H_{гидр}$ ($Na^+$) — изменение энтальпии за счет гидратации ионов $Cl^-$ и $Na^+$; $\Delta H_{раств}$ — изменение энтальпии при растворении кристалла NaCl

При растворении твердых веществ с молекулярной кристаллической структурой и жидкостей молекулярные связи не очень прочные, и поэтому обычно $\Delta H_{сол} > \Delta H_{кр}$. Это приводит к тому, что растворение, например, спиртов и сахаров представляет собой экзотермический процесс ($\Delta H_{раств} < 0$).

При растворении твердых веществ с ионной решеткой соотношения энергий $E_{кр}$ и $E_{сол}$ могут быть различными. Однако в большинстве случаев энергия, выделяемая при сольватации ионов, не компенсирует энергию, затрачиваемую на разрушение кристаллической решетки, т. е. $\Delta H_{сол} < \Delta H_{кр}$, а следовательно, и процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H_{раств} > 0$).

При растворении может происходить изменение и энтропии, и энтальпии (табл. 2.3). Поэтому возможность самопроизвольного растворения ($\Delta G < 0$) с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) определяется для *твердых* веществ, например KOH, увеличением энтропии ($\Delta S > 0$) и уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$). Для твердых веществ, растворяющихся с поглощением теплоты, $\Delta H > 0$, например, NaCl — увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Для *жидких* веществ возможность самопроизвольного растворения ($\Delta G < 0$) также определяется увеличением энтропии ($\Delta S > 0$) и уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$). Так как для *газов* энтропия системы, как правило, уменьшается, возможность процесса растворения определяется уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$).

Таким образом, термодинамические данные позволяют прогнозировать самопроизвольное растворение различных веществ на основе 1-го и 2-го начал термодинамики.

## 2.5. Растворимость

Если растворимое вещество ($\Delta G < 0$) контактирует с растворителем, процесс образования раствора во многих случаях идет самопроизвольно до тех пор, пока не достигается некоторая предельная концентрация (наступает насыщение). Это происходит при достижении равновесия ($\Delta G = 0$), когда энтальпийный и энтропийный факторы сравняются, т. е.

$$\Delta H = T\Delta S.$$

Например, при внесении кристаллов в жидкость с поверхности кристалла в раствор переходят молекулы или ионы (рис. 2.5). Вследствие диффузии частицы равномерно распределяются по всему объему растворителя. Растворение идет до насыщения.

**Раствор, содержащий при данной температуре максимальное количество растворенного вещества и находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называют насыщенным.**

**Пересыщенный раствор — раствор, концентрация которого выше, чем в насыщенном.**

**Раствор с меньшей концентрацией, чем насыщенный, называют ненасыщенным.**

**Способность вещества растворяться в том или ином растворителе называют растворимостью. Численно растворимость вещества равна концентрации его насыщенного раствора.**

Растворимость может быть выражена в тех же единицах, что и концентрация, например через количество растворенного вещества, содержащегося в 1 л насыщенного раствора, моль/л, или через массу (грамм) растворенного вещества в 100 г насыщенного раствора. Довольно часто растворимость выражают через массу растворенного вещества (грамм), насыщающего 100 г растворителя. Соответствующую величину называют *коэффициентом растворимости.*

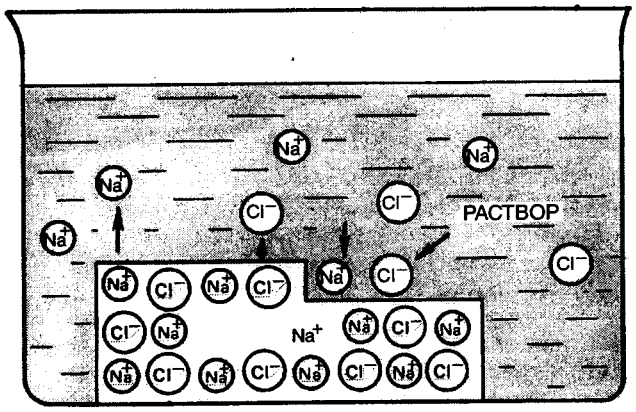



Рис. 2.5. Динамическое равновесие в системе NaCl (р) ⇄ NaCl (к)

Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры, давления, присутствия в растворе других веществ.

**Влияние на растворимость природы компонентов.** Способность веществ растворяться определяется характером сил взаимодействия между молекулами компонентов раствора $X_1$ и $X_2$: растворитель — растворитель ($X_1...X_1$), растворенное вещество — растворенное вещество ($X_2...X_2$), растворитель — растворенное вещество ($X_1...X_2$) (точки обозначают молекулярную связь).

Из практики известно, что наибольшая взаимная растворимость достигается, когда эти силы имеют подобный характер, т. е. справедливо старинное, извлеченное из многовекового опыта правило: «подобное растворяется в подобном». Неполярные и малополярные соединения хорошо растворимы в неполярных и малополярных растворителях и плохо растворимы в высокополярных растворителях. Так, жидкости с малополярными связями в молекулах неограниченно растворяются друг в друге, например бензол в эфире. Жиры хорошо растворимы в неполярных жидкостях: эфире, гексане, бензоле. В высокополярном растворителе — воде — бензол, эфир, жиры практически нерастворимы.

Растворимость веществ колеблется в широких пределах. В таблицах приведена растворимость различных солей в одном и том же растворителе — воде и растворимость одного и того же вещества — $AgNO_3$ в различных растворителях.

| Вещество | NaCl | $BaSO_4$ | $CaSO_4$ | AgI |
|---|---|---|---|---|
| Растворимость в воде $c_s$ (298 K), моль/л | 5,40 | $1{,}04 \cdot 10^{-5}$ | $7{,}91 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}23 \cdot 10^{-8}$ |

| Растворитель | Вода | Метанол | Этанол | Ацетон | Пиридин |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ (диэлектрическая проницаемость) | 78 | 33 | 24 | 21 | 12 |
| Растворимость $AgNO_3$ $c_s$ (293 K), ммоль/л | 6800 | 166 | 141 | 21 | 1460 |

Вещества с ионным типом связи и вещества, состоящие из полярных молекул, лучше растворяются в полярных растворителях, таких, как вода, спирты. Эти растворители характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью.

Высокая растворимость веществ довольно часто обусловлена образованием межмолекулярных, в частности водородных, связей. Так, неограниченная взаимная растворимость воды и спирта объясняется образованием водородных связей между молекулами воды и спирта, а растворение кристаллов AgCl в водном растворе аммиака объясняется образованием химической донорно-акцепторной связи иона серебра с молекулами аммиака (AgCl в воде практически нерастворим). По этой же причине в пиридине — растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 12$) — обнаруживается очень высокая растворимость $AgNO_3$.

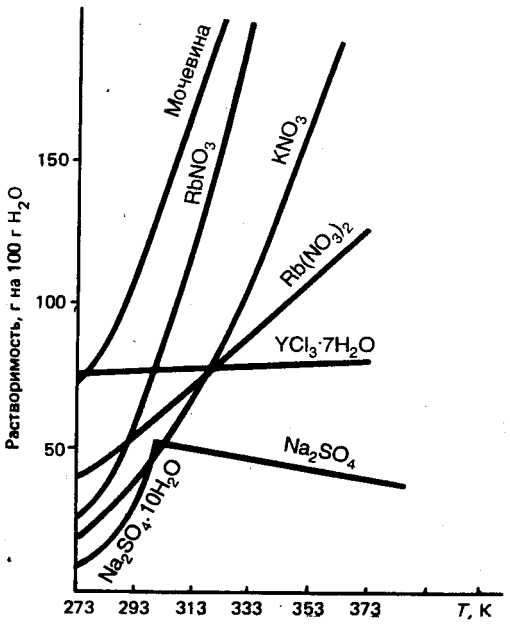



Рис. 2.6. Кривые растворимости

Так как растворимость характеризует истинное равновесие, влияние внешних условий на это состояние — давления, температуры — можно качественно оценить, воспользовавшись принципом Ле Шателье. Подобные оценки необходимы в практике глубоководных погружений, при работе в горячих цехах и т. п.

**Растворимость твердых и жидких веществ в жидкостях.** При растворении твердых и жидких веществ в воде объем системы обычно изменяется незначительно, поэтому давление практически не влияет на растворимость таких веществ. Только при очень высоких давлениях это влияние становится заметным. Так, например, растворимость $NH_4NO_3$ в воде снижается почти вдвое при повышении давления до $10^6$ кПа.

Зависимость растворимости твердых веществ от температуры определяется знаком и числовым значением теплоты растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ (см. табл. 2.3).

Если к равновесной системе «твердое вещество + растворитель» (насыщенный раствор) применить принцип Ле Шателье, то можно прийти к выводу: в тех случаях, когда процесс растворения является эндотермическим ($\Delta H > 0$), повышение температуры приводит к увеличению растворимости. Когда растворение — процесс экзотермический ($\Delta H < 0$), с ростом температуры растворимость понижается.

Удобно зависимость между растворимостью и температурой изображать графически в виде кривых растворимости. На рис. 2.6 приведено несколько характерных кривых растворимости.

При смешении двух жидкостей возможны три варианта: 1) неограниченная растворимость; 2) ограниченная растворимость; 3) практически полная нерастворимость.

Например, спирт и вода неограниченно растворимы друг в друге, иначе говоря, образуют гомогенную (однофазную) систему при смешении в любых пропорциях. Ограниченная растворимость жидкостей наблюдается, например, при смешении во-

ды и анилина, воды и фенола, анилина и гексана. Так, если смешать анилин и гексан при комнатной температуре, то образуются два слоя: верхний представляет собой насыщенный раствор анилина в гексане, и нижний — насыщенный раствор гексана в анилине.

С повышением температуры растворимость анилина в гексане и гексана в анилине увеличивается до тех пор, пока не будет достигнута температура, выше которой образуются гомогенные анилино-гексановые растворы. Рост взаимной растворимости обусловлен эндотермичностью ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$) процесса растворения.

Состав смеси гексана и анилина удобно выразить в молярных долях компонентов $x(X_i)$, изменяющихся от 0 до 1. Тогда для всех смесей выполняется соотношение

$$x(C_6H_{14}) + x(C_6H_5NH_2) = 1 \text{ или } x(C_6H_{14}) = 1 - x(C_6H_5NH_2)$$

Диаграмма зависимости взаимной растворимости этих жидкостей от температуры приобретает компактный вид. На рис. 2.7 предствлена зависимость взаимной растворимости анилина и гексана от температуры. Кривая *ACB* определяет состав равновесных двухфазных систем. Область *1* ниже кривой *ACB* характеризует гетерогенные системы, состоящие из двух фаз различного состава. Области *2* и *3* характеризуют ограниченную взаимную растворимость.

**Температуру, выше которой взаимная растворимость жидкостей становится неограниченной при любых их соотношениях, называют верхней критической температурой растворения $T_{кр}$.**

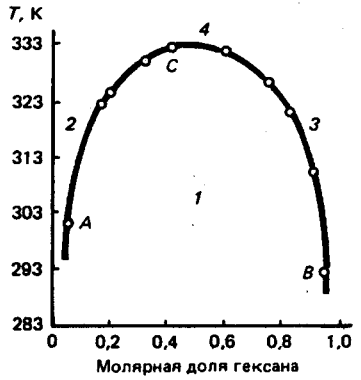



Рис. 2.7. Ограниченная растворимость в системе $C_6H_5NH_2$—$C_6H_{14}$: *1* — гетерогенная двухфазная область; *2*, *3* — гомогенные области ограниченной растворимости; *4* — область неограниченной растворимости; точка *C* — отвечает критической температуре растворения

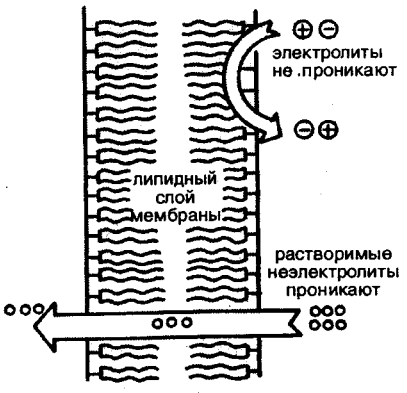



Рис. 2.8. Проницаемость липидного слоя клеточных мембран для гидрофобных молекул неэлектролитов и непроницаемость для гидрофильных ионов электролитов

Так, выше $T_{кр} = 333$ К [выше точки $C$ на рис. 2.7, $x(C_6H_{14}) = 0{,}45$] анилин и гексан становятся неограниченно растворимыми друг в друге при любых соотношениях (область *4*).

Примером практически полностью нерастворимых друг в друге жидкостей являются бензол и вода.

Биологическая роль растворимости веществ прежде всего связана со способностью их проходить через биологические мембраны. При транспорте чужеродных для живых организмов соединений — лекарственных препаратов и их метаболитов с помощью простой диффузии только жирорастворимые неионизированные молекулы легко проходят через мембраны (рис. 2.8). Вследствие этого неэлектролиты транспортируются в соответствии с их растворимостью в липидах (относятся к главным компонентам мембран), а электролиты — в соответствии со степенью их диссоциации и растворимостью в липидах недиссоциированных молекул.

**Растворимость газов в жидкостях. Законы Генри, Дальтона и Сеченова.** Растворение газов в жидкостях почти всегда сопровождается выделением теплоты (энтальпия $\Delta H_{раств} < 0$). Поэтому растворимость газов с повышением температуры согласно принципу Ле Шателье понижается. Эту закономерность часто используют для удаления растворенных газов из воды, например $CO_2$, кипячением. Иногда растворение газа сопровождается поглощением теплоты, например растворение благородных газов в некоторых органических растворителях. В этом случае повышение температуры увеличивает растворимость газа.

Газ не растворяется в жидкости беспредельно. При некоторой концентрации газа X устанавливается равновесие:

$$X\,(г) \rightleftarrows X\,(р)$$

При растворении газа в жидкости происходит значительное уменьшение объема системы. Поэтому повышение давления, согласно принципу Ле Шателье, должно приводить к смещению равновесия вправо, т. е. к увеличению растворимости газа. Если газ малорастворим в данной жидкости и давление невелико, то растворимость газа пропорциональна его давлению. Эта зависимость выражается законом Генри (1803):

**количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа.**

Закон Генри может быть записан в следующей форме:

$$c(X) = K_г(X)\,p(X), \qquad (2.1)$$

где $c(X)$ — концентрация газа в насыщенном растворе, моль/л; $p(X)$ — давление газа X над раствором, Па; $K_г(X)$ — постоянная Генри для газа X, моль·л$^{-1}$·Па$^{-1}$.

Константа Генри зависит от природы газа, растворителя и температуры (рис. 2.9, *а*).

В табл. 2.4 представлены константы Генри для некоторых газов в воде при 298 К.

Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителем.

Так, $CO_2$ и $NH_3$ вступают в химическое взаимодействие с водой, а HCl диссоциирует в воде, что резко повышает растворимость этих газов. При очень высоких давлениях растворимость газа может достигнуть максимума. Это связано с тем, что при очень высоких давлениях изменение объема жидкости вследствие растворения в ней газа становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

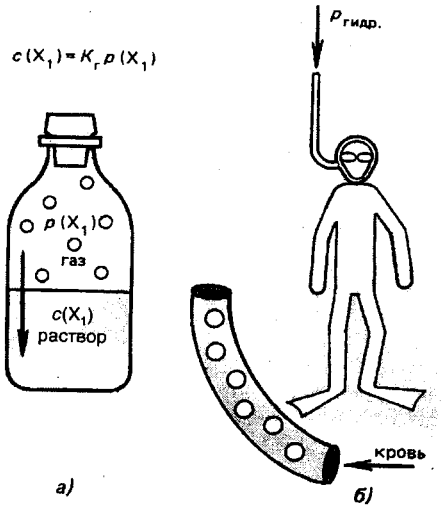



Рис. 2.9. Роль закона Генри в жизнедеятельности:

*а* — зависимость растворимости газа X от давления; *б* — эмболия кровеносных сосудов пузырьками азота при быстром подъеме

Закон Генри является частным случаем общего закона Дальтона. Если речь идет о растворении не одного газообразного вещества, а смеси газов, то растворимость каждого компонента подчиняется *закону Дальтона*:

**растворимость каждого из компонентов газовой смеси при постоянной температуре пропорциональна парциальному давлению компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и индивидуальности других компонентов.**

Иначе говоря, в случае растворения смеси газов в жидкости в математическое выражение закона Генри (2.1) вместо $p(X)$ подставляют парциальное давление $p_i$ данного компонента.

Под парциальным давлением компонента понимают долю давления компонента от общего давления газовой смеси: $p_i/p_{общ}$.

Таблица 2.4. **Константы Генри газов в воде** (298 К)

| Газ | $K_г(X)$, моль·л$^{-1}$·нПа$^{-1}$ | Газ | $K_г(X)$, моль·л$^{-1}$·нПа$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 6,13 | $H_2$ | 7,53 |
| $O_2$ | 12,8 | He | 3,73 |
| $CO_2$ | 337 | Ar | 14,9 |

Парциальное давление компонента рассчитывают по формуле

$$p_i = p_{общ} x\,(X_i),$$

где $p_i$ — парциальное давление компонента $X_i$; $p_{общ}$ — общее давление газовой смеси; $x\,(X_i)$ — молярная доля $i$-го компонента.

**Пример.** Воздух представляет собой смесь, состоящую, в основном, из трех газов: 78 % азота, 21 % кислорода и 1 % аргона (по объему). Определите концентрацию азота в воде при 298 К, если постоянная Генри равна $6{,}13 \cdot 10^{-9}$ моль·л$^{-1}$·Па$^{-1}$.

Так как воздух содержит 78 % азота по объему, парциальное давление азота в воздухе при 101 325 Па составляет 79033,5 Па (объемная доля азота равна молярной доле азота, отсюда $p\,(N_2) = p_{общ} 0{,}78$). Из уравнения (2.1) следует $c\,(N_2) = K_Г\,(N_2)\,p\,(N_2)$, отсюда $c\,(N_2) = 6{,}13 \cdot 10^{-9} \cdot 79033{,}5 = 4{,}84 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Изучая растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов, русский врач-физиолог И. М. Сеченов (1829—1905) установил следующую закономерность (*закон Сеченова*):

**растворимость газов в жидкостях в присутствии электролитов понижается; происходит высаливание газов.**

Математическое выражение закона Сеченова имеет следующий вид:

$$c\,(X) = c_0\,(X)\,e^{-K_C c_э}, \qquad (2.2)$$

где $c\,(X)$ — растворимость газа X в присутствии электролита; $c_0\,(X)$ — растворимость газа X в чистом растворителе; $c_э$ — концентрация электролита; $K_C$ — константа Сеченова, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

Одной из причин, приводящей к уменьшению растворимости газов в присутствии электролитов, является гидратация (сольватация) ионов электролитов молекулами растворителя. В результате этого процесса уменьшается число свободных молекул растворителя, а следовательно, понижается его растворяющая способность.

**Биологическое значение законов Генри — Дальтона и Сеченова.** Законы Генри — Дальтона и Сеченова имеют большое практическое значение как в химии, так и в медицине. Изменение растворимости газов в крови при изменении давления могут вызывать тяжелые заболевания.

Кессонная болезнь, от которой обычно страдают водолазы, — проявление закона Генри. На глубине, например, 40 м ниже уровня моря общее давление повышается примерно в 4 раза и составляет около 400 кПа. Растворимость азота в плазме крови при таком давлении в соответствии с законом Генри в 4 раза больше, чем на поверхности моря. Если поднимать водолаза слишком быстро на поверхность, то давление в легких резко понижается и, следовательно, значительно понижается растворимость газов в плазме крови. Вследствие этого часть газов выделяется из крови в виде пузырьков. Эти пузырьки газов закупо-

ривают мелкие сосуды в различных органах и тканях (эмболия), что может привести к тяжелому поражению тканей и даже гибели человека. Аналогичная картина может возникнуть и в результате резкого уменьшения давления при разгерметизации скафандров летчиков-высотников, кабин самолетов и спускаемых аппаратов (рис. 2.9, *б*).

В последнее время при лечении газовой гангрены и ряда других заболеваний, при которых накапливаются микробы в омертвевших тканях, применяют гипербарическую оксигенацию, т. е. помещают больных в барокамеры с повышенным давлением кислорода в воздухе. При этом улучшается снабжение тканей кислородом, и во многих случаях такой способ лечения дает хорошие результаты.

Проявлением закона Генри — Дальтона и моделью эмболии является образование обильной пены при откупоривании бутылки шампанского или газированной воды. Здесь имеет место понижение растворимости и выделение углерода диоксида $CO_2$ при понижении его парциального давления.

В соответствии с законом Сеченова не только электролиты, но и белки, липиды и другие вещества, содержание которых в крови может меняться в известных пределах, оказывают существенное влияние на растворимость кислорода и углерода диоксида в крови.

## 2.6. Диффузия в растворах

Если на дно сосуда с водой при помощи пипетки налить концентрированный раствор медного купороса, не допуская при этом перемешивания обеих жидкостей, то через некоторое время бесцветный слой воды начнет окрашиваться (рис. 2.10). Иначе говоря, происходит проникновение частиц нижнего окрашенного слоя в верхний бесцветный слой воды. Через достаточно продолжительное время окраска раствора становится однородной.

Это явление обусловлено хаотическим тепловым движением молекул и ионов. Гидратированные ионы меди, имеющие синюю окраску, из водного раствора медного купороса перемещаются в водный слой, а молекулы воды из водного слоя, где их больше, наоборот, перемещаются в слой медного купороса, менее богатый водой. Этот процесс называют диффузией.

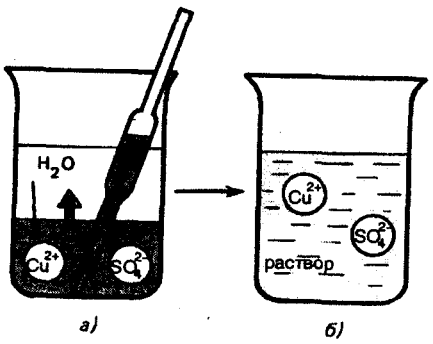



Рис. 2.10. Диффузия в водном растворе меди (II) сульфата:
*а* — двухфазная система (начальное состояние); *б* — гомогенный раствор (конечное состояние)

**Диффузия — самопроизвольный процесс выравнивания концентрации вещества в растворе.**

С точки зрения термодинамики причиной диффузии является перемещение вещества от более высокого химического потенциала к низкому: $\mu(c_1) > \mu(c_2)$ при $c_1 > c_2$.

Диффузия прекращается, когда концентрация во всех точках раствора становится одинаковой. При этом химический потенциал в разных точках системы становится одинаковым.

Диффузия веществ может осуществляться через различные мембраны. Мембраны представляют собой «перегородки» внутри раствора, разделяющие зоны с неодинаковой концентрацией веществ. К таким «перегородкам» относятся биологические мембраны.

**Закон Фика.** Скорость диффузии вещества зависит от массы и формы его молекул, а также от разности концентраций этого вещества в различных слоях.

Предположим, что в точке $x_1$ (рис. 2.11, *а*) концентрация раствора сахарозы равна $c_1$, а в точке $x_2$ — $c_2$, причем $c_1 > c_2$. Обозначим через $\Delta x$ расстояние, пройденное молекулой сахарозы при диффузии из точки $x_1$ в точку $x_2$ через реальную или воображаемую «перегородку». Изменение концентрации, приходящееся на единицу длины $\Delta x$, определяется отношением

$$\frac{c_2 - c_1}{x_2 - x_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta x}$$

(знак «—», так как $c_1 > c_2$).

В 1855 г. А. Фик, изучая диффузионные процессы, установил закон:

**скорость диффузии вещества пропорциональна площади поверхности, через которую переносится вещество, и градиенту концентрации этого вещества.**

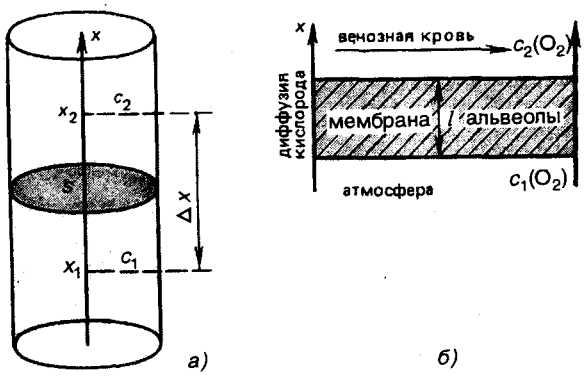



Рис. 2.11. Схема процесса диффузии:
*а* — два раствора разной концентрации; *б* — диффузия $O_2$ в кровь

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = -DS\frac{\Delta c}{\Delta x}, \qquad (2.3)$$

где $\Delta n/\Delta t$ — скорость диффузии, моль/с; $S$ — площадь поверхности, м$^2$; $\Delta c/\Delta x$ — градиент концентрации, моль/м$^2$; $D$ — коэффициент пропорциональности, м$^2$/с, называемый коэффициентом диффузии вещества.

А. Эйнштейн и независимо от него М. Смолуховский (1906) вывели следующее уравнение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{RT}{N_A}\frac{1}{6\pi\eta r}, \qquad (2.4)$$

где $R$ — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К); $T$ — абсолютная температура, К; $N_A$ — постоянная Авогадро, равная $6{,}02\cdot10^{23}$ 1/моль; $r$ — радиус диффундирующих частиц, м; $D$ — коэффициент диффузии, м$^2$/с; $\eta$ — вязкость среды, Н·с/м$^2$.

Сопоставление уравнений (2.3) и (2.4) показывает, что скорость диффузии возрастает при повышении температуры, а также при уменьшении вязкости растворителя и размера частиц. В табл. 2.5 приведены коэффициенты диффузии некоторых веществ.

Таблица 2.5. **Коэффициенты диффузии $D$ некоторых веществ при 298 К в воде**

| Вещество | $M$, г/моль | $D\cdot10^9$, м$^2$/с |
|---|---|---|
| Этанол | 46 | 1,10 |
| Мочевина | 60 | 1,18 |
| Глюкоза | 180 | 0,57 |
| Сахароза | 342 | 0,46 |
| Гемоглобин | 68 000 | 0,069 |

Из данных, представленных в табл. 2.5, видно, что с увеличением молярной массы, а следовательно, и размеров молекул коэффициент диффузии и соответственно скорость диффузии уменьшаются в соответствии с уравнением Эйнштейна — Смолуховского.

**Роль диффузии в процессах переноса веществ в биологических системах.** Диффузия играет важную роль в биологических системах. Прежде всего, перемещение питательных веществ и продуктов обмена в тканевых жидкостях происходит посредством диффузии. Кроме того, во многих случаях скорость физико-химических процессов в живых организмах определяется скоростью диффузии реагирующих веществ, так как диффузия реагентов, как правило, является наиболее медленной стадией процесса, в то время как биохимические реакции при участии ферментов протекают очень быстро.

Всякая живая клетка окружена мембраной, которая служит для защиты и регуляции внутриклеточной среды. Вещества проходят через мембраны по двум основным механизмам: путем обычной диффузии (пассивный транспорт) и энергетически активированного переноса (активный транспорт).

Внутренний слой мембраны состоит из углеводородных цепей. Поэтому многие небольшие нейтральные молекулы и неполярные молекулы НМС растворимы в этом слое и могут проходить через мембрану путем обычной диффузии по градиенту концентрации. Такой транспорт веществ называется пассивным.

Диффузия играет большую роль в процессе насыщения крови кислородом в легких. Вследствие большой разветвленности поверхность альвеол легких велика ($\sim 80$ м$^2$). Поэтому кислород активно растворяется в плазме и попадает в эритроциты. Венозная кровь обеднена кислородом [концентрация кислорода $c_в(O_2)$ в венозной крови стремится к нулю (рис. 2.11, *б*)]. Следовательно, градиент концентрации кислорода между атмосферой $c_а(O_2)$ и кровью, поступающей в легкие $c_в(O_2)$, большой — $\frac{c_а(O_2) - c_в(O_2)}{l}$, где $l$ — толщина мембраны. Это приводит к активному поглощению кислорода в соответствии с законом Фика (2.3).

Некоторые соединения, например углеводы, плохо растворяются в мембранах, хотя градиент их концентрации может быть большим. Тем не менее они могут транспортироваться через мембраны в виде комплексов. Так, глюкоза образует с молекулой белка комплекс, который легко растворяется в мембране и проходит через нее. Такой процесс называется *облегченной диффузией.*

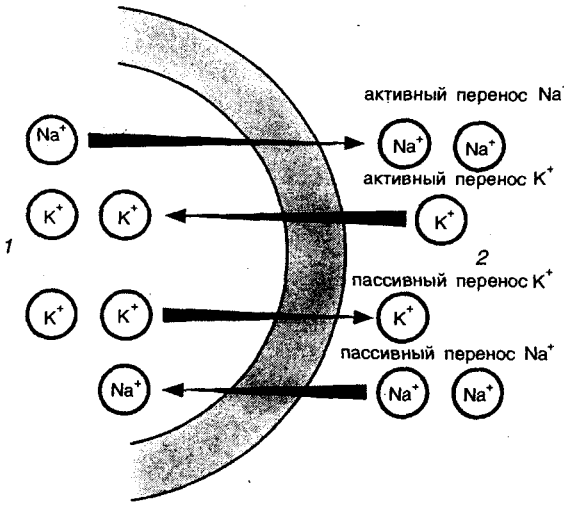



Рис. 2.12. Стационарное распределение ионов $Na^+$ и $K^+$ внутри и вне клетки (ионный гомеостаз):
*1* — внутриклеточная среда; *2* — внеклеточная среда

Как правило, по обе стороны клеточных плазматических и других биомембран концентрации молекул и ионов сильно различаются, т. е. имеется градиент концентрации. Обычно такой градиент биологически оправдан и поддерживается различными механизмами.

Например, концентрация ионов $K^+$ внутри эритроцитов приблизительно в 35 раз выше, чем в плазме крови. Для натрия, наоборот, внеклеточная концентрация ионов $Na^+$ примерно в 15 раз выше, чем внутри клетки. Для поддержания градиентов концентрации ионов $K^+$ и $Na^+$ на плазматической мембране ионы $K^+$ должны постоянно переноситься (транспортироваться) из внешней среды, где их концентрация ниже, внутрь клеток, где их концентрация выше (рис. 2.12). Ионы $Na^+$, наоборот, транспортируются из внутренней среды клеток от низкой концентрации во внешнюю среду с более высокой концентрацией.

Перенос веществ из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией против градиента называется *активным транспортом*. Такой процесс не может идти самопроизвольно и требует энергетических затрат. Источником энергии является экзоэргоническая реакция гидролиза бионеорганического соединения — аденозинтрифосфата (АТФ).

Устойчивое стационарное распределение концентраций ионов $K^+$ внутри и вне клетки достигается, когда поток ионов $K^+$ через мембрану внутрь клетки становится равным потоку ионов $K^+$ из клетки, возникающему вследствие пассивной диффузии. Аналогично достигается распределение (ионный гомеостаз) и для ионов $Na^+$. Только активный транспорт и компенсирующая пассивная диффузия ионов направлены противоположно соответствующим потокам ионов $K^+$ (см. рис. 2.12).

Процесс диффузии находит широкое применение в медицине. Так, например, метод диализа, основанный на избирательной диффузии низкомолекулярных веществ через полупроницаемую мембрану вдоль градиента концентрации, используется в клинической практике при создании аппаратов «искусственная почка». Частицы ВМС не проходят через полупроницаемую мембрану. Поэтому биологические жидкости, например плазму крови, можно методом диализа очистить от вредных низкомолекулярных веществ — «шлаков» (мочевины, мочевой кислоты, билирубина, аминов, избытка ионов $K^+$ и т. д.), накапливающихся при различных заболеваниях (рис. 2.13). При очистке кровь больного, отведенная из вены, поступает в специальные камеры

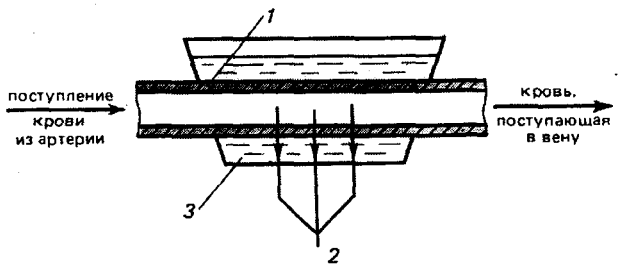



Рис. 2.13. Удаление вредных шлаков методом диализа:
*а* — диализная мембрана; *2* — шлаки (билирубин, мочевина); *3* — омывающий раствор

с полупроницаемыми мембранами, через которые НМС могут диффундировать и удаляться из плазмы.

При ряде воспалительных заболеваний происходит деструкция белков, и в плазме крови наряду с НМС имеются фрагменты белка — пептиды и полипептиды, которые также необходимо удалять. В таких случаях для очистки плазмы крови используют полупроницаемые мембраны с большими отверстиями, через которые могут проходить эти фрагменты белка.

## 2.7. Коллигативные свойства разбавленных растворов

В этом разделе будут рассмотрены изменения термодинамических свойств растворов относительно свойств растворителя: понижение давления пара, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление. Обычно эти свойства называют *коллигативными* (коллективными), т. е. связанными друг с другом, поскольку они обусловлены общими причинами и зависят главным образом от числа растворенных частиц.

При внесении в растворитель некоторого вещества меняются термодинамические свойства не только растворяемого вещества, но и свойства растворителя. Изменения связаны с характером взаимодействия молекул вещества и растворителя, а также с уменьшением концентрации молекул растворителя и пропорциональны числу растворенных частиц. Для свойств растворителя удобно использовать понятие идеального раствора.

**Идеальным называют раствор, образование которого не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом (приращение объема при смешении $\Delta V_{\text{смеш}} = 0$, приращение энтальпии при смешении $\Delta H_{\text{смеш}} = 0$).**

Одной из главных особенностей идеальных растворов является характер зависимости между парциальным давлением пара компонентов раствора и их концентрациями. В идеальном растворе энергии взаимодействия $E_{11}$ — между частицами растворителя $X_1...X_1$, $E_{22}$ — между частицами растворенного вещества $X_2...X_2$, $E_{12}$ — между частицами растворителя и частицами растворенного вещества $X_1...X_2$ одинаковы:

$$E_{11} = E_{22} = E_{12}.$$

Поэтому изменение концентрации любого компонента в растворе приводит к пропорциональному изменению его парциального давления в паре над растворами.

**Закон Рауля**. Французский физико-химик Ф. М. Рауль (1830—1901) первым провел измерения, которые позволили сформулировать законы, описывающие влияние растворенного вещества на физические свойства растворителя. Эти законы, называемые законами Рауля, могут быть выведены на основе 2-го начала термодинамики из условия термодинамического

равновесия $\Delta G = 0$ для физических процессов. Также используют молекулярно-кинетические соображения, приводящие к этим законам.

Если в замкнутый сосуд поместить чистый растворитель, например воду, то в этой системе будут протекать два процесса: испарение молекул воды с поверхности жидкости и обратный процесс — конденсация молекул из газовой фазы на поверхности жидкости. Через некоторое время в системе установится динамическое равновесие ($\Delta G = 0$), т. е. такое состояние системы, когда число частиц, испаряющихся с поверхности жидкости за единицу времени, равно числу частиц, переходящих в жидкость из газовой среды.

**Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют насыщенным. Давление такого пара $p^\circ$ называют давлением или упругостью насыщенного пара чистого растворителя.**

При данной температуре давление насыщенного пара чистого растворителя — величина постоянная и является термодинамической характеристикой растворителя. При повышении температуры давление насыщенного пара над растворителем возрастает в соответствии с принципом Ле Шателье, так как испарение — процесс эндотермический ($\Delta H_{\text{исп}} > 0$).

Каково будет давление насыщенного пара, если в летучий растворитель (спирт, вода и т. д.) внести нелетучее растворяемое вещество, например сахарозу или NaCl? Концентрация растворителя в образовавшемся растворе уменьшится, а следовательно, уменьшится число частиц растворителя, переходящих в газовую фазу, соответственно уменьшится химический потенциал растворителя. А это означает, что давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества должно стать меньше, чем над чистым растворителем: чем концентрированнее раствор, тем ниже давление пара растворителя над раствором.

В 1886 г. Рауль сформулировал закон:

**давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя:**

$$p = K_{\text{р}} x(\text{X}_1), \qquad (2.5)$$

где $p$ — давление пара над раствором, Па; $K_{\text{р}}$ — константа Рауля, Па; $x(\text{X}_1)$ — молярная доля растворителя $\text{X}_1$, равная $\frac{n(\text{X}_1)}{n(\text{X}_1) + n(\text{X}_2)}$, где $n(\text{X}_1)$ — количество вещества растворителя, моль; $n(\text{X}_2)$ — количество растворенного вещества, моль.

В предельном случае, когда молярная доля растворителя $x(\text{X}_1) = 1$, коэффициент пропорциональности $K_{\text{р}}$ численно равен давлению пара чистого растворителя $p^\circ$. Уравнение (2.5) примет следующий вид:

$$p = p^\circ x(\text{X}_1). \qquad (2.6)$$

С другой стороны,

$$x(\text{X}_1) = 1 - x(\text{X}_2),$$

где $x(X_2)$ — молярная доля растворенного вещества $X_2$. Если это выражение подставить в уравнение (2.6), после преобразования получают

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = x(X_2), \qquad (2.7)$$

где $p^\circ$ — давление пара над чистым растворителем, Па; $p$ — давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества, Па; $p^\circ - p$ — абсолютное понижение давления пара над раствором, Па; $\frac{p^\circ - p}{p^\circ}$ — относительное понижение давления пара над раствором.

Уравнение (2.7) отражает другую, более часто применяемую формулировку закона Рауля:

**относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита равно молярной доле растворенного вещества.**

Закон Рауля точно соблюдается только для идеальных растворов и приближенно для разбавленных реальных растворов: чем разбавленнее раствор, тем более он приближается к идеальному.

**Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов.** Прямыми следствиями понижения давления пара над раствором являются изменения температуры замерзания $\Delta T_з$ и кипения растворов $\Delta T_к$ по сравнению со значениями этих величин для чистого растворителя. Соотношения между этими величинами также вытекают из 2-го начала термодинамики.

**Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров становится равным внешнему давлению (так, при 101,3 кПа температура кипения воды равна 100 °С). Температурой замерзания (кристаллизации) жидкости является температура, при которой давление пара над жидкостью равно давлению пара над твердой фазой.**

Если обозначить температуры замерзания и кипения раствора $T_з$ и $T_к$, а эти же величины для растворителя $T_з^\circ$ и $T_к^\circ$, то получают:

$$\Delta T_к = T_к - T_к^\circ > 0,$$
$$\Delta T_з = T_з^\circ - T_з > 0.$$

Эффекты повышения температуры кипения и понижения температуры замерзания растворов могут качественно быть объяснены с помощью принципа Ле Шателье.

Действительно, если в равновесную систему жидкость — пар, например $H_2O$ (ж) $\rightleftarrows$ $H_2O$ (г), ввести растворимое нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором уменьшится. Чтобы компенсировать понижение давления пара и достигнуть прежнего равновесного состояния, раствор нужно нагреть до более высокой температуры (больше 373 К), так как процесс эндотермический ($\Delta H_{кип} > 0$).

Пусть имеется равновесная система твердая фаза — жидкость, например $H_2O$ (т) $\rightleftarrows$ $H_2O$ (ж), при 273 К. Если растворить в жидкой фазе некоторое количество нелетучего вещества

(нерастворимого в твердой фазе), то концентрация молекул воды в жидкой фазе уменьшится. В соответствии с принципом Ле Шателье начнет идти процесс, увеличивающий количество воды в жидкой фазе, — плавление льда. Для установления нового равновесия раствор необходимо охладить, т. е. понизить температуру, так как процесс экзотермический ($\Delta H_{пл} < 0$).

По закону Рауля для разбавленных растворов понижение давления пара пропорционально концентрации раствора. Следовательно, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания таких растворов должно возрастать с увеличением их концентрации.

Изучая замерзание и кипение растворов, Рауль установил:

**повышение температуры кипения $\Delta T_к$ и понижение температуры замерзания $\Delta T_з$ разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:**

$$\Delta T_к = K_э b(X), \qquad (2.8)$$

$$\Delta T_з = K_з b(X), \qquad (2.9)$$

где $b(X)$ — моляльная концентрация, моль/кг; $K_э$ и $K_з$ — коэффициенты пропорциональности, кг·К·моль$^{-1}$, которые называются соответственно эбулиометрической и криометрической константами.

Физический смысл констант $K_э$ и $K_з$ становится ясен, если принять $b(X) = 1$. Тогда $K_э = \Delta T_к$, а $K_з = \Delta T_з$. Иначе говоря, эбулиометрическая константа численно равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора, а константа криометрическая — понижению температуры замерзания одномоляльного раствора.

Эбулиометрические и криометрические константы зависят только от природы растворителя и не зависят от природы растворенного вещества (идеальные растворы).

В табл. 2.6 представлены значения эбулиометрических и криометрических констант некоторых растворителей.

Измерение температур кипения и замерзания растворов лежит в основе эбулиометрического и криометрического методов

Таблица 2.6. **Эбулиометрические и криометрические константы некоторых растворителей**

| Растворитель | $K_э$, кг·К·моль$^{-1}$ | $K_з$, кг·К·моль$^{-1}$ |
|---|---|---|
| Вода | 0,516 | 1,86 |
| Этанол | 1,22 | 1,99 |
| Бензол | 2,57 | 5,12 |
| Хлороформ | 3,63 | 4,68 |
| Диоксан | 3,20 | 4,71 |
| Нитробензол | 5,27 | 6,9 |
| Нафталин | 5,65 | 6,8 |
| Камфора | 6,09 | 40,0 |
| Уксусная кислота | 2,93 | 3,9 |
| Тетрахлорид углерода | 5,02 | 29,8 |

определения молярных масс веществ (эбулиометрия и криометрия).

Молярные массы (кг/моль) растворенных веществ-неэлектролитов могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$M = \frac{K_э m_{рв}}{\Delta T_к m_{р\text{-}ль}},$$

$$M = \frac{K_э m_{рв}}{\Delta T_э m_{р\text{-}ль}},$$

где $m_{рв}$ — масса растворенного вещества, г; $m_{р\text{-}ль}$ — масса растворителя, г; $\Delta T_э$ — понижение температуры замерзания и $\Delta T_к$ — повышение температуры кипения, определенные экспериментально, К; $K_э$, $K_з$ — эбулиометрическая и криометрическая константы, кг·К·моль$^{-1}$.

**Осмос**. В разделе «Диффузия в растворе» уже говорилось, что в животных и растительных организмах, а также в экспериментальных исследованиях существуют и применяются полупроницаемые перегородки — мембраны, разделяющие растворитель и раствор или растворы различной концентрации. Мембраны различают по составу, структуре, размеру пор, отношению к различным растворителям. Они могут быть животного (например, мочевой пузырь), растительного (оболочка клетки) и искусственного происхождения (пленки из целлофана, коллодия). Некоторые из них проницаемы только для растворенного вещества, другие — только для молекул растворителя. Например, глиняная мембрана, содержащая в порах соль $Cu_2[Fe(CN)_6]$, проницаема только для молекул воды. Именно мембраны последнего типа будут рассмотрены в этом разделе. Различные биологические мембраны, проницаемые не только для частиц растворителя, но и для ионов и молекул растворенных веществ, будут рассмотрены в разделе «Мембранные потенциалы». При наличии мембран в растворах наблюдают явление осмоса.

**Осмосом называют преимущественно одностороннее проникновение молекул растворителя (диффузию) через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.**

Необходимым условием возникновения осмоса является наличие растворителя и раствора или двух растворов различной концентрации, разделенных полупроницаемой мембраной.

Пусть, например, вода и водный раствор глюкозы разделены мембраной — перепонкой из свиного мочевого пузыря, проницаемой только для молекул воды (рис. 2.14, *а*). Тогда будет наблюдаться переход воды в раствор и через некоторое время свиной пузырь вздувается. Точнее говоря, вода диффундирует через мембрану в обоих направлениях. Но в раствор по градиенту химического потенциала в соответствии с законом Фика переходит больше молекул воды, чем в обратном направлении, так как концентрация воды в растворе меньше.

Аналогично протекает процесс, если полупроницаемой мембраной разделены два водных раствора глюкозы различной концентрации (рис. 2.14, *б*). В этом случае наблюдается переход воды из менее концентрированного раствора в более концентрированный также в направлении падения химического потенциала.

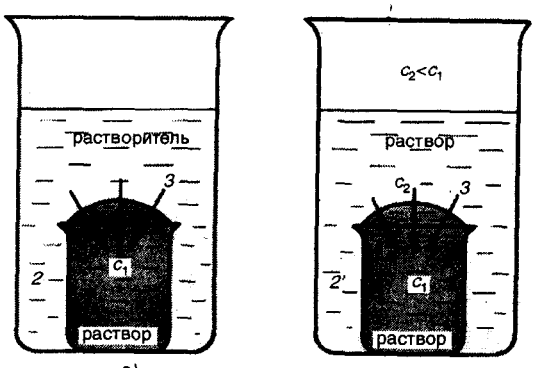



Рис. 2.14. Осмос в системе растворитель — раствор (*а*) и в системе раствор — раствор (*б*):
*1* — водный раствор глюкозы (концентрация $c_1$); *2* — чистый растворитель (вода); *2'* — водный раствор глюкозы (концентрация $c_2$); *3* — мембрана

С точки зрения термодинамики движущей силой осмоса является стремление системы к выравниванию концентраций; так как при этом энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$), поскольку система переходит в менее упорядоченное состояние, энергия Гиббса системы $G$ соответственно уменьшается, химические потенциалы выравниваются. Поэтому осмос — самопроизвольный процесс.

Иллюстрацией, поясняющей связь механизма осмоса с изменением давления пара над раствором, может служить простой опыт (рис. 2.15). Если в закрытый стеклянный сосуд поместить стакан *1* с чистым растворителем и стакан *2* с раствором какого-либо нелетучего вещества (уровни жидкостей в сосудах *1* и *2* одинаковы), то через некоторое время уровень жидкости в стакане *1* понизится, а уровень раствора в стакане *2* повысится. В этом случае происходит переход растворителя из стакана *1* в стакан *2*, что обусловлено (закон Рауля) более низким давлением пара растворителя над раствором (стакан *1*), чем над чистым растворителем (стакан *2*).

Таким образом, воздушное пространство между растворителем и раствором выполняет роль полупроницаемой мембраны.

**Осмотическое давление**. Наполним сосуд *2* (рис. 2.16, *а*) с полупроницаемыми стенками водным раствором глюкозы и поместим в сосуд *3* с водой так, чтобы уровни жидкостей в сосудах *3* и *2* совпадали. В результате осмоса объем раствора в сосуде *2* увеличивается, и уровень жидкости в сосуде *2* постепен-

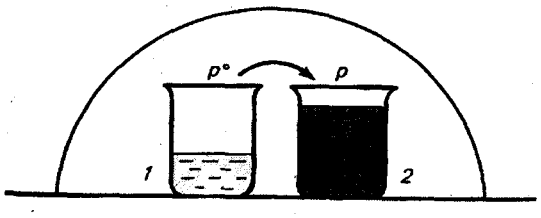



Рис. 2.15. Механизм осмоса

но повышается. При этом создается препятствующее осмосу дополнительное гидростатическое давление $p_{гидр}$ столба жидкости высотой $h$. При некоторой высоте $h_{макс}$ гидростатическое давление достигает такого значения, при котором осмос прекратится, т. е. наступит осмотическое равновесие.

Дополнительное гидростатическое давление столба жидкости можно рассчитать по формуле

$$p_г = h\rho g,$$

где $p_г$ — гидростатическое давление (дополнительное), Н/м$^2$; $h$ — высота столба жидкости, м; $\rho$ — плотность жидкости, кг/м$^3$; $g$ — ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с$^2$.

Гидростатическое давление столба жидкости при осмотическом равновесии определяет осмотическое давление раствора.

Осмотическое давление можно измерить и другим способом. Допустим, что в сосуд *2* с раствором (рис. 2.16, *б*) вставлен запирающий поршень *1*. В результате осмоса объем раствора в сосуде *2* увеличивается и поршень *1* поднимается вверх. Чтобы прекратить осмос, необходимо приложить к раствору внешнюю силу.

**Осмотическим давлением называют величину, измеряемую минимальным гидравлическим давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился.**

**Законы осмотического давления**. Вант-Гофф предложил эмпирическое уравнение для расчета осмотического давления разбавленных растворов неэлектролитов:

$$\pi = c(X)RT, \qquad (2.10)$$

где $\pi$ — осмотическое давление, кПа; $c(X)$ — молярная концентрация, моль/л; $R$ — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кПа$\times$ $\times$л/(моль·К); $T$ — абсолютная температура, К.

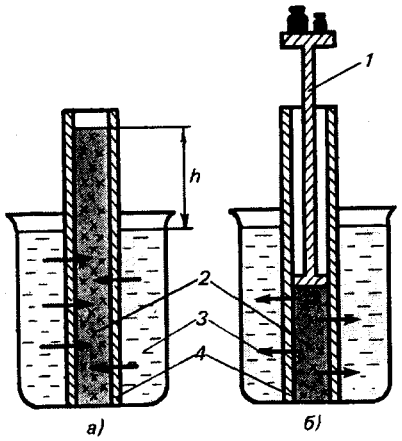



Рис. 2.16. Принцип действия осмотической ячейки:

*а* — гидростатическое давление, создаваемое столбом жидкости; *б* — гидравлическое давление, создаваемое поршнем; *1* — поршень; *2* — сосуд с раствором; *3* — сосуд с растворителем; *4* — мембрана; X — молекулы растворенного вещества

Хотя закон Вант-Гоффа был установлен на основе экспериментальных данных, он может быть выведен из условий термодинамического равновесия при $\Delta G = 0$. Поэтому этот закон следует рассматривать как следствие 2-го начала термодинамики.

Выражение в форме (2.10) аналогично уравнению Клапейрона — Менделеева для идеальных газов, однако эти уравнения описывают разные процессы.

**Измерение осмотического давления**. Существуют прямой и косвенный методы измерения осмотического давления. Для прямого измерения применяют различные типы осмометров. Простейшие осмометры статического типа устроены в соответствии со схемами рис. 2.17, *а*. Цилиндр *1*, соединенный с манометром *2*, заполняют раствором, закрывают мембраной и помещают в сосуд *3* с растворителем (рис. 2.17, *а*). Возникающее вследствие осмоса избыточное давление приводит к подъему столба жидкости в цилиндре *1*. Подъем столба регистрируют манометром. Гидростатическое давление, наблюдаемое при достижении осмотического равновесия, равно осмотическому давлению раствора. Необходимо отметить, что измеренное таким способом осмотическое давление относится не к исходному раствору, а к раствору, разбавленному растворителем в результате осмоса. Однако при *большом* объеме раствора и маленьком диаметре трубки этим разбавлением можно пренебречь.

Широко распространенный тип осмометра, соответствующий схеме рис. 2.16, *б*, предложен Беркели и Хартли (рис. 2.17, *б*). К раствору с помощью поршня прикладывают внешнее давление (регистрируемое манометром), которое точно компенсирует осмотическое давление.

Часто применяют косвенные методы определения осмотического давления растворов — криометрический и метод плазмолиза.

В соответствии со следствием закона Рауля понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_з = K_з b(X)$. Для того же раствора по закону Вант-Гоффа осмотическое давление $\pi = c(X)RT$. Для разбавленных растворов $b(X) = \frac{c(X)}{\rho_0}$ (моль/кг), где $\rho_0$ — плотность растворителя, кг/л. Тогда из следствия закона Рауля

$$c(X) = \frac{\rho_0}{K_з}\Delta T_з.$$

Подставив это значение $c(X)$ в уравнение Вант-Гоффа, получают выражение для расчета осмотического давления по понижению температуры замерзания раствора:

$$\pi = K_{пз}\Delta T_з, \quad (2.11)$$

где $K_{пз} = \rho_0 RT/K_з$ — постоянный при данной температуре $T$ коэффициент, кПа/К.

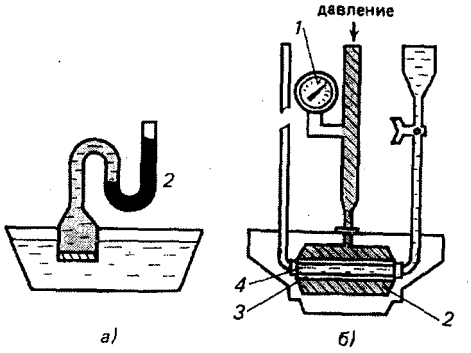



Рис. 2.17. Измерение осмотического давления: *а* — осмометр, предназначенный для прямого измерения осмотического давления: *1* — глиняный сосуд с раствором; *2* — манометр; *3* — сосуд с растворителем; *б* — прибор для измерения осмотического давления, предложенный Беркели и Хартли: *1* — манометр; *2* — цилиндр с раствором; *3* — мембрана; *4* — цилиндр с растворителем

Очевидно, что и наоборот, измерив осмотическое давление раствора неэлектролита при данной температуре, можно вычислить на основе уравнения (2.11) $\Delta T_з$.

Аналогичная взаимосвязь имеется между осмотическим давлением и повышением температуры кипения раствора, только в уравнении (2.11) вместо $\Delta T_з$ подставляют $\Delta T_к$, а вместо криометрической константы $K_з$ — эбулиометрическую константу $K_э$.

Еще один пример тесной взаимосвязи коллигативных свойств — расчет $\Delta T_з$ и $\Delta T_к$ раствора на основе данных по понижению давления пара над раствором.

Используя закон Рауля, можно вычислить понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов:

$$\Delta T_з = K_{эр}\Delta p,$$
$$\Delta T_к = K_{эр}\Delta p,$$

где $K_{эр} = K_з/p^\circ M_{р\text{-}ль}$, $K_{эр} = K_э/p^\circ M_{р\text{-}ль}$ — коэффициенты пропорциональности; $M_{р\text{-}ль}$ — молярная масса растворителя; $\Delta p$ — понижение давления насыщенного пара над раствором; $p^\circ$ — давление насыщенного пара над чистым растворителем.

Таким образом, коллигативные свойства разбавленных растворов неэлектролитов количественно взаимосвязаны. Поэтому, определив одно из них, можно вычислить другие.

**Роль осмоса и осмотического давления в биологических системах.** Явление осмоса играет важную роль во многих химических и биологических системах. Благодаря осмосу регулируется поступление воды в клетки и межклеточные структуры. Упругость клеток (*тургор*), обеспечивающая эластичность тканей и сохранение определенной формы органов, обусловлена осмотическим давлением. Животные и растительные клетки имеют оболочки или поверхностный слой протоплазмы, обладающие свойствами полупроницаемых мембран. При помещении этих клеток в растворы с различной концентрацией наблюдается осмос.

**Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называют изотоническими.**

Если два раствора имеют различное осмотическое давление, то раствор с большим осмотическим давлением является *гипертоническим* по отношению ко второму, а второй — *гипотеническим* по отношению к первому.

При помещении клеток в изотонический раствор (рис. 2.18, *а*) клетки сохраняют свой размер и нормально функционируют.

При помещении клеток в гипотонический раствор вода из менее концентрированного внешнего раствора переходит внутрь клеток, что приводит к их набуханию, а затем к разрыву оболочек и вытеканию клеточного содержимого. Такое разрушение клеток называют лизисом (рис. 2.18, *б*). В случае эритроцитов этот процесс называют гемолизом. Кровь с клеточным содержимым, выходящим наружу при гемолизе, за свой цвет называется лаковой кровью.

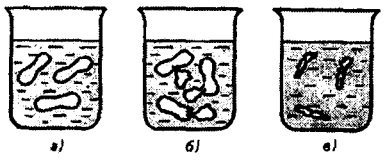



Рис. 2.18. Изменения, происходящие с кровяными тельцами в растворах NaCl различной концентрации:

*а* — изотонический раствор NaCl (0,9 %); *б* — гипотонический раствор NaCl (0,1 %); *в* — гипертонический раствор NaCl (2 %)

При помещении клеток в гипертонический раствор вода из клеток уходит в более концентрированный раствор и наблюдается сморщивание (высушивание) клеток (рис. 2.18, *в*). Это явление называется плазмолизом.

Процессы плазмолиза и лизиса зависят от проницаемости оболочек клеток. Так, если концентрированные растворы солей, глюкозы вызывают стойкий плазмолиз, то растворы спирта, хлороформа его не вызывают. Это связано с тем, что последние вещества, как и вода, легко проникают через клеточные мембраны.

Биологические жидкости человека — кровь, лимфа, тканевые жидкости — представляют собой водные растворы низкомолекулярных соединений — NaCl, KCl, $CaCl_2$, высокомолекулярных соединений — белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот и форменных элементов — эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов. Их суммарным действием определяется осмотическое давление биологических жидкостей.

Осмотическое давление крови человека при 310 К(37 °С) составляет 780 кПа (7,7 атм). Такое же давление создает и 0,9 %-ный водный раствор NaCl (0,15 моль/л), который, следовательно, изотоничен с кровью (физиологический раствор). Однако в крови кроме ионов $Na^+$ и $Cl^-$ имеются и другие ионы, а также ВМС и форменные элементы. Поэтому в медицинских целях более правильно использовать растворы, содержащие те же компоненты и в том же количестве, что и входящие в состав крови. Эти растворы применяют в качестве кровезаменителей в хирургии.

Осмотическое давление биологических жидкостей у разных живых организмов неодинаково. Так, некоторые морские животные имеют осмотическое давление крови выше, чем у человека. Последнее связано с обитанием этих животных в среде с высоким содержанием солей. Осмотическое же давление крови лягушек ниже, чем у человека.

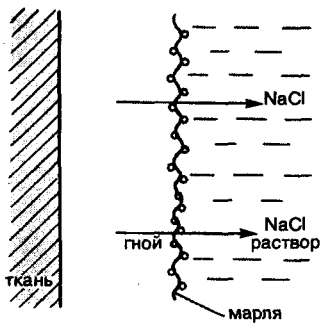



Рис. 2.19. Принцип применения гипертонических повязок для очистки пораженных тканей от гноя и продуктов распада

Осмотическое давление тканевых жидкостей растений и многих морских животных в известной степени колеблется при изменении содержания растворенных веществ во внешней среде. Высокоорганизованные животные обладают постоянным осмотическим давлением крови и других биологических жидкостей, т. е. имеет место осмотический гомеостаз.

Человеческий организм помимо осмотического давления характеризуется постоянством (гомеостазом) и других физико-химических показателей крови, например кислотности.

Допустимые колебания осмотического давления крови весьма незначительны и даже при тяжелой патологии не превышают нескольких десятков кПа.

Таким образом, при различных процедурах в кровь человека и животных в больших количествах можно вводить только изотонические растворы.

При больших потерях крови, например после тяжелых операций, травм, больным вводят по нескольку литров изотонического раствора для возмещения потери жидкости с кровью.

Явление осмоса широко используют в медицинской практике. Так, в хирургии применяют гипертонические повязки (марля, смоченная в гипертоническом 10 %-ном растворе NaCl), которые вводят в гнойные раны (рис. 2.19).

По закону осмоса ток жидкости раны через марлю направляется наружу, в результате чего рана постоянно очищается от гноя, микроорганизмов и продуктов распада.

Действие слабительных — горькой соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и глауберовой соли $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ также основано на явлении осмоса. Эти соли плохо всасываются при попадании в желудочно-кишечный тракт. В результате применения гипертонических растворов этих солей в просвет кишечника устремляется большое количество воды через слизистую оболочку, что способствует послабляющему действию этих солей.

Гипертонические растворы в небольших количествах вводятся иногда внутривенно при глаукоме, чтобы уменьшить избыточное количество влаги в передней камере глаза.

Гипертонические растворы соли (рассол) и сахара (сироп) используют при консервировании продуктов, так как в этой среде происходит плазмолиз микроорганизмов.

## 2.8. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями

В сосуде с двумя несмешивающимися жидкостями происходит распределение помещенного в сосуд вещества между жидкостями пропорционально его растворимости в каждой из них.

Распределение веществ между двумя несмешивающимися жидкостями подчиняется *закону Нернста — Шилова*:

**при постоянной температуре отношение равновесных концентраций растворенного вещества, распределившегося между двумя несмешивающимися жидкостями (фазами), является величиной постоянной, не зависящей от общего количества компонентов:**

$$K_{\text{н}}(\text{X}) = \frac{c_{\alpha}(\text{X})}{c_{\beta}(\text{X})},$$

где $K_{\text{н}}(\text{X})$ — коэффициент распределения вещества X, не зависящий от концентрации; $c_{\alpha}(\text{X})$, $c_{\beta}(\text{X})$ — молярные концентрации растворенного вещества X в фазах α и β соответственно.

Закон применим в таком виде, когда растворенное вещество не диссоциирует и не ассоциирует ни в одной из фаз. В подобных случаях ограничение может быть устранено учетом влияния этих реакций на концентрацию растворенного вещества. Однако на практике удобнее пользоваться общим коэффициентом распределения:

$$K^{\circ}_{\text{н}}(\text{X}) = \frac{[\text{общая концентрация всех форм X}]\,\alpha}{[\text{общая концентрация всех форм X}]\,\beta},$$

где $K^{\circ}_{\text{н}}(\text{X})$ — общий коэффициент распределения, α и β — фазы.

Для веществ-неэлектролитов, которые не диссоциируют ни в одной из фаз, $K_{\text{н}}(\text{X}) = K^{\circ}_{\text{н}}(\text{X})$ и $K^{\circ}_{\text{н}}(\text{X})$ не зависит от кислотности среды (pH). Для веществ-электролитов $K^{\circ}_{\text{н}}(\text{X})$ зависит от кислотности среды.

Если, например, к двухфазной системе вода (α) — тетрахлорид углерода (β) прибавить некоторое количество иода, взболтать и дать жидкости отстояться, то после установления равновесия при комнатной температуре концентрация иода в $CCl_4$ (малиновый слой) окажется в 85 раз больше, чем в воде (желтый слой) (рис. 2.20), т. е. коэффициент распределения иода в системе $CCl_4$—$H_2O$ $K_{\text{н}}(I_2) = \frac{c_{\beta}(I_2)}{c_{\alpha}(I_2)} = 85$.

**Метод извлечения одного из компонентов раствора с помощью растворителя, не смешивающегося с раствором, называют экстракцией.**

Экстракцию широко используют для разделения лекарственных препаратов и их метаболитов, а также для выделения этих соединений из биологических жидкостей.

**Значение закона распределения для определения проницаемости биологических мембран.** В распределении веществ в организме огромную роль играет их способность диффундировать




Рис. 2.20. Закон распределения Нернста — Шилова — основа экстракции

через биологические мембраны. Однако легко проникают через мембраны только неионизированные молекулы жирорастворимых веществ. Способность таких веществ транспортироваться через мембраны примерно пропорциональна найденным in vitro (в колбе) значениям коэффициентов распределения этих веществ в системах «масло—вода»: октанол—вода, оливковое масло—вода, хлороформ—вода. Поэтому коэффициенты распределения испытуемых препаратов в этих системах и их зависимость от кислотности среды позволяют прогнозировать возможность проникновения этих препаратов через биологические мембраны (биологическая доступность).

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Что называют растворами?
2. Какой раствор называют насыщенным, ненасыщенным, пересыщенным?
3. Что называют растворимостью веществ?
4. Как изменяется растворимость газов в воде при изменении температуры и давления?
5. Сформулируйте законы Генри, Дальтона, Сеченова.
6. При растворении в воде натрия сульфата и меди сульфата (безводных) наблюдается повышение температуры раствора, при растворении же их кристаллогидратов ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) и многих других веществ ($NH_4Cl$, $NaNO_3$) температура растворов понижается. Объясните эти явления.
7. Рассчитайте молярную концентрацию 0,9 %-ного раствора натрия хлорида (физиологический раствор) ($\rho = 1$ г/мл).
8. Мочевину массой 3 г растворили в 200 г воды. Вычислите моляльную концентрацию полученного раствора.
9. Вычислите молярную долю натрия хлорида в системе, которая состоит из 0,2 моль NaCl и 8 моль $H_2O$.
10. Какие термодинамические факторы определяют возможность самопроизвольного растворения веществ?
11. Вычислите титр раствора калия гидроксида, если $c$(KOH) = 1 моль/л.
12. Общая масса азота в суточной моче в норме равна 7—25 г. Выразите количество азота в суточной моче в молях.
13. При растворении NaCl в воде поглощается теплота ($\Delta H° = 3{,}84$ кДж/моль). Пользуясь принципом Ле Шателье, установите, как влияет температура на растворимость этой соли.
14. Приведите примеры, характеризующие роль диффузии в процессах жизнедеятельности организмов.
15. Какие свойства растворов называют коллигативными и почему?
16. В закрытом сосуде находятся два стакана: один с чистой водой, второй — с раствором сахарозы в воде. Какой процесс будет наблюдаться и до какого предела он будет проходить?
17. Гормон адреналин состоит (по массе) из 59 % углерода, 26,2 % кислорода, 7,1 % водорода и 7,6 % азота. Температура кипения раствора, содержащего 6,4 г адреналина в 360 г $CCl_4$, на 0,49 К выше температуры кипения чистого $CCl_4$. Какова молярная масса и молекулярная формула адреналина ($K_э = 5{,}02$ кг·К/моль)?
18. Какие существуют методы измерения осмотического давления?

19. Что происходит с клеткой в гипо- и гипертоническом растворах?
20. Какова биологическая роль осмоса в живых и растительных организмах?
21. Каково биологическое значение закона распределения Нернста?

# Глава 3

# ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

**Проработав эту главу, вы должны научиться:**

характеризовать следующие понятия и объяснять связь между ними: а) слабый и сильный электролит; б) кислота и основание Бренстеда; в) буферная система и буферное действие; г) константа ионизации;

формулировать и применять для расчета свойства растворов электролитов законы: а) осмоса Вант-Гоффа; б) изменения давления пара Рауля; в) разведения Оствальда; г) ионной силы Дебая — Хюккеля;

рассчитывать: а) степень и константу ионизации электролита; б) показатель кислотности pH растворов кислот, оснований, гидролизующихся солей, а также буферных растворов;

прогнозировать направление и смещение равновесия обменных и окислительно-восстановительных реакций.

## 3.1. Отклонение свойств разбавленных растворов солей, кислот и оснований от законов Рауля и Вант-Гоффа

Изучение разбавленных растворов неэлектролитов показало, что коллигативные свойства — понижение давления пара $\Delta p$, изменение температур замерзания $\Delta T_з$ и кипения $\Delta T_к$, осмотическое давление $\pi$ — изменяются пропорционально количеству растворенного неэлектролита (объединенный закон Рауля — Вант-Гоффа).

Экспериментально обнаружено, что изменение коллигативных свойств растворов электролитов превышает значения, рассчитываемые по закону Рауля — Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов той же концентрации.

**Пример.** Растворение 2,5 г KCl в 100 г воды вызывает понижение температуры замерзания $\Delta T_{з э}$ на 1,2 К. Теоретическое значение $\Delta T_{з т}$, рассчитанное по следствию из закона Рауля, равно 0,63 К, т. е. приблизительно в 2 раза ниже экспериментального значения. Аналогично, экспериментально определяемое понижение давления пара 2,5 %-ного водного раствора NaCl тоже почти в 2 раза выше теоретического значения ($\Delta p_э = 40$ Па вместо $\Delta p_т = 22{,}7$ Па).

Чтобы использовать законы идеальных растворов для количественного описания коллигативных свойств электролитов, Вант-Гофф ввел в соответствующие уравнения поправочный коэффициент $i$, называемый *изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа*.

Изотонический коэффициент $i$ для каждого раствора может быть определен экспериментально. Например, по понижению

давления пара или по повышению температуры кипения раствора.

Согласно Вант-Гоффу, изотонический коэффициент равен:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зэ}}}{\Delta T_{\text{зт}}} = \frac{\Delta T_{\text{кэ}}}{\Delta T_{\text{кт}}} = \frac{\pi_{\text{э}}}{\pi_{\text{т}}} = \frac{\Delta p_{\text{э}}}{\Delta p_{\text{т}}} = \frac{N_{\text{э}}}{N_{\text{т}}},$$

где $\Delta T_{\text{зэ}}$, $\Delta T_{\text{кэ}}$, $\pi_{\text{э}}$, $\Delta p_{\text{э}}$, $N_{\text{э}}$ — экспериментально определенные величины — понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения, осмотическое давление, понижение давления пара, число частиц соответственно; $N_{\text{т}}$, $\Delta T_{\text{зт}}$, $\Delta T_{\text{кт}}$, $\pi_{\text{т}}$, $\Delta p_{\text{т}}$ — те же теоретически рассчитанные величины для раствора той же концентрации по уравнениям для разбавленных растворов неэлектролитов (2.8), (2.9), (2.10), (2.7).

Следовательно, для растворов электролитов формулы, выведенные для неэлектролитов, принимают следующий вид:

$$\Delta T_{\text{з}} = iK_{\text{з}}b(\text{X}); \quad \Delta T_{\text{к}} = iK_{\text{э}}(\text{X}); \quad \pi = ic(\text{X})RT;$$

$$\Delta p = i\Delta p_{\text{т}}; \qquad M = \frac{iK_{\text{з}}m_{\text{рв}}}{\Delta T_{\text{з}}m_{\text{р-ль}}}; \qquad M = \frac{iK_{\text{э}}m_{\text{рв}}}{\Delta T_{\text{к}}m_{\text{р-ль}}}.$$

Для растворов электролитов значения изотонического коэффициента $i > 1$, для неэлектролитов $i = 1$.

Изотонические растворы содержат одинаковое количество осмотически активных частиц. Количество осмотически активных частиц в растворе выражается через *осмоляльность*. Эта величина определяется концентрацией всех содержащихся в растворителе осмотически активных частиц (моль/кг).

**Пример.** Раствор глюкозы с $b(C_6H_{12}O_6)$=0,2 моль/кг ($i$ = 1) изотоничен раствору натрий хлорида с $b$(NaCl) = 0,1 моль/кг, так как осмоляльности этих растворов одинаковы и равны 0,2 моль/кг. Коэффициенты $\alpha_{\text{д}}$(NaCl) =1, $i$ = 2 (уравнение 3.2).

## 3.2. Теория электролитической диссоциации

Введение изотонического коэффициента $i$ приводит в соответствие рассчитанные и измеренные значения коллигативных свойств растворов электролитов, но не объясняет наблюдаемые отклонения от поведения идеальных растворов.

Вант-Гофф считал, что коэффициент $i$ для каждого вещества — постоянная величина, не зависящая от концентрации. Однако шведский ученый С. Аррениус (1859—1927) показал экспериментально, что величина $i$ зависит от концентрации раствора. В табл. 3.1 представлены данные по влиянию концентрации раствора на изотонический коэффициент.

Таблица 3.1. **Влияние концентрации раствора на экспериментально наблюдаемые коэффициенты Вант-Гоффа для разных веществ**

| Вещество | Коэффициенты Вант-Гоффа для концентраций (моль/кг) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,005 | 0,006 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 | 0,20 | 0,50 |
| KCl | 1,963 | 1,959 | 1,943 | 1,918 | 1,885 | 1,861 | 1,833 | 1,800 |
| $K_2SO_4$ | 2,857 | 2,843 | 2,798 | 2,713 | 2,570 | 2,459 | 2,333 | 2,316 |
| $MgSO_4$ | 1,694 | 1,675 | 1,618 | 1,536 | 1,420 | 1,324 | 1,223 | 1,084 |
| $K_3[Fe(CN)_6]$ | 3,681 | 3,665 | 3,604 | 3,333 | 3,02 | 2,86 | 2,70 | 2,45 |

Данные табл. 3.1 показывают, что с разбавлением раствора коэффициент $i$ растёт, приближаясь к целым числам 2, 3, 4.

До Аррениуса полагали, что электролиты проводят ток в результате диссоциации молекул на ионы под действием электрического поля. Однако Аррениус обнаружил тесную связь между электрической проводимостью растворов электролитов и отклонением свойств этих растворов от законов Рауля — Вант-Гоффа. Рассчитанные Аррениусом по электрической проводимости растворов значения коэффициента $i$ хорошо совпадали с экспериментальными значениями этого коэффициента, найденными по коллигативным свойствам. Отсюда следует, что растворы солей, кислот и оснований ведут себя аналогично и при пропускании электрического тока и в его отсутствии. На основании этого Аррениус пришел к выводу, что диссоциация молекул электролитов на ионы происходит уже в процессе растворения.

**Распад молекул электролитов на ионы в растворителях называется электролитической диссоциацией (ионизацией).**

Процесс диссоциации обратим (справедливо для слабых электролитов). Наряду с распадом электролитов на ионы идет обратный процесс рекомбинации — образование из ионов молекул. В растворе устанавливается ионное равновесие. Диссоциация в растворе увеличивает число частиц. Именно поэтому коэффициент Вант-Гоффа $i$ принимает значения больше единицы. Диссоциация зависит от природы растворителя. Чем полярнее растворитель (чем больше его диэлектрическая проницаемость), тем сильнее диссоциация.

Теория Аррениуса не учитывала химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Поэтому количественно эта теория не могла объяснить различную степень диссоциации одного и того же электролита в разных растворителях.

В работах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского была развита теория электролитической диссоциации на основе химической (гидратной) теории растворения Д. И. Менделеева. Они отмечали, что электролитическая диссоциация вызывается не только ослаблением притяжения ионов в растворителе, но и сольватацией — взаимодействием полярных молекул растворителя с частицами растворенного вещества. Именно сольватация является главной причиной диссоциации частиц растворенного вещества.

При растворении электролитов в воде диполи воды (полярного растворителя) за счет ориентационного диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия притягиваются к полярным молекулам или ионам растворяемого вещества (рис. 3.1). Таким образом, первой стадией диссоциации всегда является гидратация (сольватация). В веществах с полярными молекулами (рис. 3.1, *а*), например в водородхлориде HCl, под действием молекул растворителя происходит сильное смещение связыва-

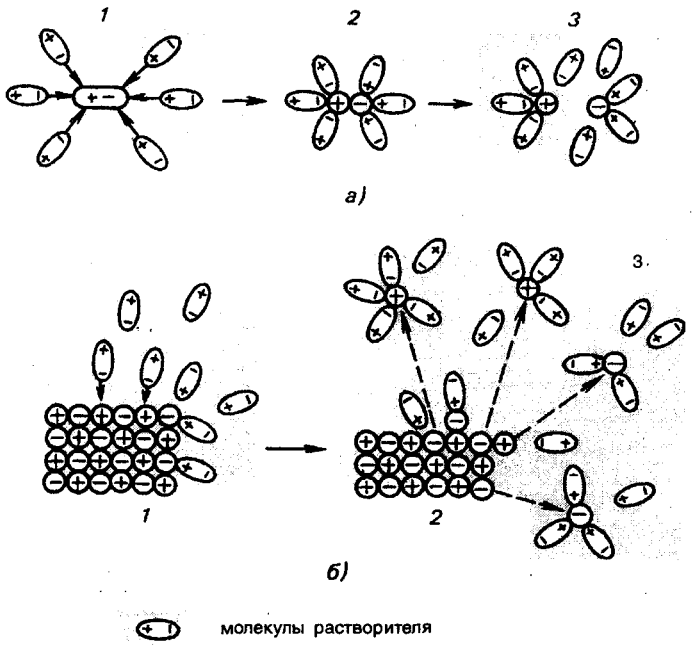



Рис. 3.1. Механизмы электролитической диссоциации:
*а* — полярные молекулы; *б* — ионные кристаллы; *1* — сольватация; *2* — ионизация; *3* — диссоциация

ющих электронов и связь H—Cl становится ионной. Эту вторую стадию диссоциации называют поляризацией молекулы растворяемого вещества. Третьей стадией является собственно диссоциация, т. е. разрушение поляризованной «молекулы» и образование гидратированных ионов. На первой стадии растворения ионных кристаллов, например NaCl, ионы, расположенные на поверхности кристалла, притягивают к себе полярные молекулы растворителя (рис. 3.1, *б*). На второй стадии происходит диссоциация и в раствор переходят сольватированные (гидратированные) ионы. После первого слоя ионов в раствор переходят ионы следующего слоя. Так постепенно кристалл растворяется.

Роль растворителя заключается не только в создании условий для поляризации и разделения ионов противоположного знака, но и в замедлении их рекомбинации. Перешедшие в раствор ионы сольватированы (гидратированы), т. е. в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а относительно устойчивые соединения ионов с молекулами растворителя — *сольваты ионов* (если растворителем является вода — *гидраты ионов*). Число молекул растворителя в сольватной оболочке ионов зависит от природы ионов, температуры и концентрации

раствора. Поэтому в уравнениях диссоциации, как правило, пишут формулы ионов, а не их гидратов и сольватов. Например, диссоциация NaCl выразится следующим уравнением:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Иногда делают исключение для иона $H^+$, чтобы подчеркнуть химический характер взаимодействия протона с молекулой воды с образованием устойчивого оксоний-иона:

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Тогда уравнение диссоциации, например HCl записывают следующим образом:

$$H_2O + HCl \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Сольватные оболочки ослабляют электростатическое взаимодействие ионов согласно закону Кулона тем сильнее, чем больше диэлектрическая проницаемость $\varepsilon$ растворителя. Поэтому электролитическая диссоциация возможна не только в воде ($\varepsilon_{H_2O} = 81$), но и в HCN ($\varepsilon_{HCN} = 95$), этаноле ($\varepsilon_{C_2H_5OH} = 27$), муравьиной ислоте ($\varepsilon_{HCOOH} = 58$) и других растворителях.

**Степень диссоциации (ионизации). Сила электролитов.** Электролиты, которые практически полностью диссоциируют на ионы (ионизируются), называются *сильными*, а электролиты, которые не полностью ионизируются, — *слабыми*.

В растворе слабых электролитов наряду с ионами существуют неионизированные молекулы. Именно неполной ионизацией С. Аррениус объяснил, почему изотонический коэффициент растворов слабых электролитов не равен целому числу.

Для количественной характеристики полноты диссоциации введено понятие степени диссоциации (ионизации):

**Степенью диссоциации (ионизации) электролита называется отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу его молекул, введенных в раствор.**

Иначе говоря, $\alpha_и$ — доля молекул электролита, распавшихся на ионы. Степень диссоциации $\alpha_и$ выражается в процентах или долях единицы:

$$\alpha_и = N_и / N_р,$$

где $N_и$ — число молекул электролита, распавшихся на ионы, $N_р$ — число молекул электролита, введенных в раствор (растворенных).

Так, для $c(CH_3COOH) = 0{,}1$ моль/л степень диссоциации $\alpha_и = 0{,}013$ (или 1,3 %).

По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ($\alpha_и > 30\ \%$) и слабые ($\alpha_и < 3\ \%$). В промежутке $3\ \% < \alpha_и < 30\ \%$ электролиты считаются средней силы.

К сильным электролитам относят почти все соли. Из наиболее важных кислот и оснований к ним принадлежат $H_2SO_4$, HCl, HBr, HI, $HNO_3$, NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$.

К слабым электролитам принадлежит большинство органических кислот, а также некоторые неорганические соединения: $H_2S$, HCN, $H_2CO_3$, $H_2SO_3$, HClO, $H_2O$, $H_3BO_3$, $Hg_2Cl_2$, $Fe(SCN)_3$ и др.

Экспериментально $\alpha_и$ определяют, измеряя отклонение коллигативных свойств растворов электролитов (обычно $\Delta T_з$ или $\Delta T_к$) от теоретических зависимостей для идеальных растворов. Например, криоскопическим методом определяют изотонический коэффициент $i$, а затем рассчитывают степень диссоциации $\alpha_и$.

Для сильных электролитов степень диссоциации является кажущейся, так как они диссоциируют на ионы практически полностью. Отклонение изотонического коэффициента $i$ от целочисленных значений объясняется для них не присутствием в растворе недиссоциированных молекул, а другими причинами. Физический смысл кажущейся степени диссоциации сильных электролитов будет показан позднее.

Изотонический коэффициент рассчитывают по уравнению

$$i = 1 + \alpha_и(m_и - 1), \qquad (3.1)$$

где $m_и$ — число ионов, на которые распадается молекула электролита.

Из уравнения (3.1) следует:

$$\alpha_и = \frac{i-1}{m_и - 1}, \qquad (3.2)$$

Подставив в выражение (3.2) значение $i$, определенное экспериментально ($i = \Delta T_{зэ}/\Delta T_{зт}$), вычисляют степень диссоциации.

Диссоциация сопровождается выделением или поглощением теплоты. Следовательно, степень диссоциации должна зависеть от температуры. Влияние температуры можно оценить по принципу Ле Шателье. Если электролитическая диссоциация протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то с повышением температуры $\alpha_и$ увеличивается, если с выделением теплоты ($\Delta H < 0$), то $\alpha_и$ уменьшается.

На степень электролитической диссоциации влияет концентрация раствора (табл. 3.2).

Из данных, представленных в табл. 3.2, видно, что при разбавлении раствора степень диссоциации значительно возрастает.

Таблица 3.2. **Степень и константа диссоциации уксусной кислоты при различных концентрациях в воде** (291 К)

| $c$(X), моль/л | $\alpha_и$ | $K_д$, моль/л |
|---|---|---|
| 0,000028 | 0,539 | $1{,}77 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,000111 | 0,328 | $1{,}78 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,000218 | 0,248 | $1{,}78 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,001030 | 0,124 | $1{,}80 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,050000 | 0,019 | $1{,}84 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,100000 | 0,0135 | $1{,}85 \cdot 10^{-5}$ |

В связи с этим указанная классификация силы электролитов по степени диссоциации $\alpha_и$ справедлива только для растворов с концентрацией $c(1/zX)$ порядка 0,1 моль/л.

Если рассматривать электролитическую диссоциацию как равновесный обратимый процесс ($Kt^+$ — катион, $An^-$ — анион):

$$KtAn + mH_2O \rightleftarrows Kt^+(H_2O)_x + An^-(H_2O)_{m-x}$$

то в соответствии с принципом Ле Шателье разбавление водой увеличивает число диссоциированных молекул, т. е. степень диссоциации возрастает.

На степень диссоциации слабых электролитов влияет и добавление одноименных ионов. Так, введение в равновесную систему

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

сильного электролита $CH_3COONa$ увеличивает концентрацию ионов $CH_3COO^-$, что в соответствии с принципом Ле Шателье приводит к значительному сдвигу равновесия диссоциации влево, т. е. к уменьшению степени диссоциации. Таким образом, добавление к раствору слабого электролита одноименных ионов уменьшает степень его диссоциации.

**Константа диссоциации. Закон разведения Оствальда.** Количественно электролитическую диссоциацию как равновесный обратимый процесс можно охарактеризовать константой диссоциации (ионизации), определяемой законом действующих масс.

Закон действующих масс, строго говоря, применим к обратимым реакциям, т. е. к растворам слабых электролитов. Так, например, диссоциацию электролита $Kt_nAn_m$ можно представить в виде равновесного процесса:

$$Kt_nAn_m \rightleftarrows nKt^{m+} + mAn^{n-}$$

Согласно закону действующих масс константу равновесия записывают следующим образом:

$$K_д = \frac{[Kt^{m+}]^n [An^{n-}]^m}{[Kt_nAn_m]}, \qquad (3.3)$$

где $[Kt^{m+}]$ и $[An^{n-}]$ — молярные равновесные концентрации ионов электролита; $[Kt_nAn_m]$ — молярная равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита; $K_д$ — константа равновесия, называемая константой диссоциации.

Например, для диссоциации уксусной кислоты $CH_3COOH$

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

константа диссоциации

$$K_д = \frac{[H^+]\ [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Уравнение (3.3) справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При использовании его к концентри-

рованным растворам и к растворам сильных электролитов уравнение (3.3) нужно видоизменить.

Чем больше константа диссоциации $K_д$, тем сильнее диссоциирует электролит. В отличие от степени диссоциации $K_д$ зависит только от природы растворителя, электролита и температуры, но не зависит от концентрации раствора (см. табл. 3.2). Таким образом, и константа $K_д$, и степень электролитической диссоциации $\alpha_и$ — количественные характеристики диссоциации. Естественно, что между ними существует связь.

Пусть имеется диссоциирующий на два иона слабый бинарный электролит KtAn, молярная концентрация которого $c(X)$, а степень диссоциации $\alpha_и$. В растворе этого электролита установится равновесие:

$$KtAn \rightleftarrows Kt^+ + An^-$$

Применив закон действующих масс, получают выражение для $K_д$:

$$K_д = \frac{[Kt^+]\,[An^-]}{[KtAn]}. \qquad (3.4)$$

Концентрация $[Kt^+] = [An^-] = c(X) \cdot \alpha_и$, а концентрация недиссоциированных молекул $[KtAn] = c(X) - c(X) \cdot \alpha_и = c(X)\,(1 - \alpha_и)$.

Подставив эти значения в выражение для константы диссоциации (3.4), получают:

$$K_д = \frac{c(X)\alpha_и c(X)\alpha_и}{c(X)(1-\alpha_и)} = \frac{\alpha_и^2 c(X)}{1-\alpha_и}. \qquad (3.5)$$

Это соотношение называют *законом разведения Оствальда* (1888).

Уравнение (3.5) выражает зависимость степени диссоциации от концентрации раствора. Если электролит очень слабый, $\alpha_и \ll 1$. Следовательно, величиной $\alpha_и$ в знаменателе можно пренебречь и уравнение (3.5) примет вид

$$K_д \approx \alpha_и^2 c(X), \text{ или } \alpha_и \approx \sqrt{\frac{K_д}{c(X)}}. \qquad (3.6)$$

Если вместо $1/c(X)$ в уравнение (3.6) подставить $V(X) = 1/c(X)$, называемую разбавлением, уравнение (3.6) принимает вид

$$\alpha_и \approx \sqrt{K_д V(X)}.$$

Соответственно, закон Оствальда может быть сформулирован следующим образом:

**степень диссоциации слабого электролита возрастает с разбавлением раствора.**

Сильные электролиты не подчиняются этому закону. Для них $K_д$ не является постоянной величиной и зависит от концентра-

ции раствора (сильные электролиты не подчиняются закону действующих масс). Поэтому применимость закона разведения Оствальда является одним из признаков слабых электролитов.

В табл. 3.3 приведены значения констант диссоциации некоторых слабых электролитов.

Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато. Например, диссоциация фосфорной кислоты происходит в три ступени:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \quad (I)$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \quad (II)$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \quad (III)$$

Диссоциация по ступеням характеризуется константами:

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]},$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]},$$

$$K_3 = \frac{[H^+]\,[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}.$$

Суммарное равновесие

$$H_3PO_4 \rightleftarrows 3H^+ + PO_4^{3-}$$

характеризует суммарная константа диссоциации:

$$K_{сум} = \frac{[H^+]^3\,[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}.$$

Легко проверить, что суммарная константа и константы диссоциации отдельных ступеней связаны друг с другом соотношением

$$K_{сум} = K_1 K_2 K_3.$$

Аналогично для многокислотных оснований, например $Ca(OH)_2$, диссоциация проходит в две ступени.

Ступенчатая диссоциация характеризуется тем, что распад электролита по каждой последующей ступени происходит в меньшей степени, чем по предыдущей, т. е. $K_1 > K_2 > K_3$. Такой характер изменения констант диссоциации можно объяснить электростатическим притяжением на основе закона Кулона. Энергия ионизации минимальна, когда ион отрывается от нейтральной молекулы электролита. Отрыв иона на каждой следующей ступени диссоциации требует возрастающей энергии, так как удаление иона происходит от частицы, заряд которой на последующих ступенях становится больше.

Силу электролита можно выразить другим, более удобным способом. Вместо константы диссоциации $K_д$ часто используют ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком: $pK_д =$

Таблица 3.3. **Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при** 298 К

| Соединение | $K_д(K_a)$ | | Соединение | $K_д(K_a)$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $K_1$, моль/л | $K_2$, моль/л | | $K_1$, моль/л | $K_2$, моль/л |
| $CH_3COOH$ | $1{,}76\cdot10^{-5}$ | | $NH_3\cdot H_2O$ ($K_b$) | $1{,}8\cdot10^{-5}$ | |
| HCN | $4{,}9\cdot10^{-10}$ | | $Pb(OH_2)$ ($K_b$) | $9{,}6\cdot10^{-4}$ | $3\cdot10^{-8}$ |
| $HNO_2$ | $5{,}1\cdot10^{-4}$ | | $Zn(OH)_2$ ($K_b$) | $4\cdot10^{-5}$ | $1{,}5\cdot10^{-9}$ |
| $H_2S$ | $8{,}9\cdot10^{-8}$ | $1{,}3\cdot10^{-13}$ | $CO(NH_2)_2$ ($K_b$) мочевина | $1{,}5\cdot10^{-14}$ | |
| $H_2SO_3$ | $1{,}3\cdot10^{-2}$ | $6{,}3\cdot10^{-8}$ | $CH_3$—$CH(OH)$—$COOH$ молочная кислота | $1{,}4\cdot10^{-4}$ | |
| $H_2CO_3$ | $4{,}5\cdot10^{-7}$ | $4{,}7\cdot10^{-11}$ | $CH_3CO$—$COOH$ пировиноградная кислота | $3{,}2\cdot10^{-3}$ | |
| $H_2C_2O_4$ | $5{,}6\cdot10^{-2}$ | $5{,}1\cdot10^{-5}$ | $(HOOC—CH_2)_2C(OH)(COOH)$ лимонная кислота | $1{,}2\cdot10^{-3}$ | $7{,}3\cdot10^{-5}$ |
| $H_3PO_4$ | $7{,}6\cdot10^{-3}$ | $6{,}2\cdot10^{-8}$ | | | |

Примечание. Для $H_3PO_4$ $K_3 = 4{,}4\cdot10^{-13}$ моль/л, для лимонной кислоты $K_3 = 1{,}6\cdot10^{-6}$ моль/л.

$= -\lg K_д$. Например, для уксусной кислоты $K_д(CH_3COOH) = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$, соответственно $pK_д(CH_3COOH) = 4{,}76$.

**Теория растворов сильных электролитов.** С. Аррениус считал, что и в растворах сильных электролитов происходит обратимая диссоциация на ионы, так как найденные опытным путем значения электрической проводимости, изотонического коэффициента, степени диссоциации, коллигативных свойств для сильных электролитов оказываются меньше, чем следовало бы ожидать при 100 %-ной диссоциации.

**Пример.** При диссоциации $K_2SO_4$ теоретическое значение изотонического коэффициента должно быть равно 3 ($i = 1 + \alpha_и(m_и - 1)$; $m_и = 3$, $\alpha_и = 1$). Экспериментальное значение изотонического коэффициента, определенное по понижению температуры замерзания при концентрации 0,1 моль/кг, оказывается равным 2,46 (см. табл. 3.1). Из формулы $\alpha_и = i - 1/(m_и - 1)$ следует, что степень диссоциации $K_2SO_4$ равна 73 %. Иначе говоря, создается впечатление, что диссоциация происходит не полностью и в растворе имеется некоторое число недиссоциированных молекул.

Однако такая трактовка Аррениуса оказалась ошибочной. Практически полная диссоциация сильных электролитов на ионы вне зависимости от концентрации их растворов подтверждается физическими и физико-химическими методами исследования. Так, значения теплоты нейтрализации всех сильных кислот сильными основаниями в разбавленных растворах практически одинаковы. Независимо от природы кислоты и основания получают одинаковое значение $\Delta H = -56{,}5$ кДж/моль. Этот факт — наглядное доказательство полной диссоциации разбавленных растворов кислот и оснований. Во всех случаях общим протекающим при нейтрализации процессом является соединение ионов $H_3O^+$ и $OH^-$ в молекулы воды:

$$H_3O^+ + OH^- = 2H_2O; \quad \Delta H = -56{,}5 \text{ кДж/моль}$$

Другое доказательство полной диссоциации сильных электролитов на ионы дает рентгеноструктурное исследование кристаллов сильных электролитов типа KCl, которое показало, что эти вещества даже в твердом виде состоят не из молекул, а из положительно и отрицательно заряженных ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки. Кроме того, исследование концентрированных растворов сильных электролитов оптическими методами показало отсутствие молекул в этих растворах.

Кажущееся противоречие объясняется в теории Дебая и Хюккеля электростатическим межионным взаимодействием в растворах.

В водных растворах сильные электролиты практически полностью диссоциированы. И в отличие от растворов слабых электролитов их растворы содержат значительно большее число ионов. В не очень разбавленных растворах расстояние между ионами мало. Это приводит к сильному межионному взаимодействию. В результате около каждого иона находятся преимущественно ионы противоположного знака: образуются ионные пары

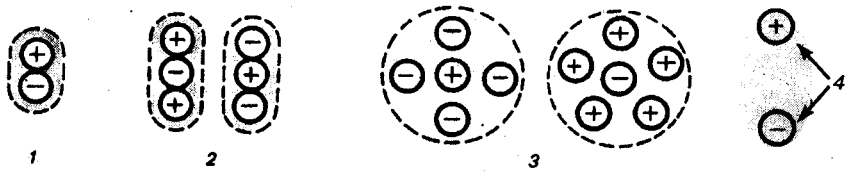



Рис. 3.2. Схема межионных взаимодействий в растворах сильных электролитов: *1* — ионная пара (дублет); *2* — триплеты; *3* — ионные атмосферы; *4* — активные одиночные ионы

$Kt^+An^-$, триплеты $Kt^+An^-Kt^+$ или $An^-Kt^+An^-$ и «ионные атмосферы» (рис. 3.2). Как следствие, возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в химических процессах.

При движении ионов под действием электрического поля ион данного знака движется к противоположно заряженному электроду, а окружающая его «ионная атмосфера» тормозит движение и уменьшает подвижность иона (рис. 3.3). Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие «ионной атмосферы». Кроме того, движение ионов тормозится также сольватными оболочками. При разбавлении раствора влияние «ионной атмосферы» уменьшается, а при бесконечном разведении исчезает, так как ионы практически не взаимодействуют между собой.

В результате тормозящего действия «ионных атмосфер» (межионные взаимодействия) снижается эффективность ионов в таких явлениях, как перенос заряда (электрический ток) в растворах, понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения. Именно поэтому определяемая, например, по электрической проводимости растворов степень диссоциации сильных электролитов является *кажущейся степенью диссоциации*, так как она не соответствует действительной степени распада электролита на ионы.

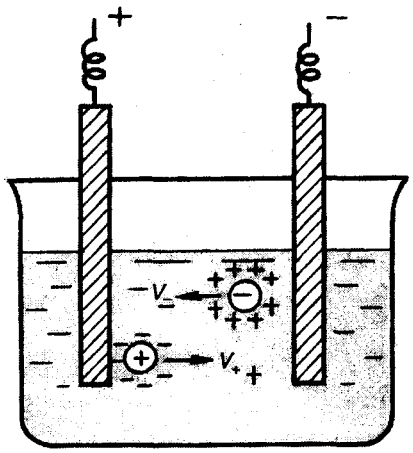



Рис. 3.3. Движение ионов в растворах сильных электролитов под действием внешнего электрического поля

В табл. 3.4 приведены значения кажущейся степени диссоциации некоторых сильных электролитов. Уменьшение этой величины с ростом концентрации раствора объясняется не рекомбинацией ионов с образованием молекул, а увеличени-

Таблица 3.4. **Кажущаяся степень диссоциации $\alpha_и$ сильных электролитов при 298 К**

| Концентрация раствора $b(X)$, моль/кг | $\alpha_и$, % для | | | |
|---|---|---|---|---|
| | HCl | NaCl | KCl | $CaCl_2$ |
| 0,0010 | 96,6 | 96,6 | 96,6 | 88,8 |
| 0,0050 | 93,3 | 92,8 | 92,7 | 78,9 |
| 0,010 | 90,6 | 90,3 | 90,2 | 73,2 |
| 0,050 | 83,3 | 82,1 | 81,6 | 58,4 |
| 0,100 | 79,8 | 77,8 | 77,0 | 52,4 |

ем межионных взаимодействий и образованием ионных пар $Kt^+An^-$, триплетов $Kt^+An^-Kt^+$ и других ионных ассоциатов. Вследствие этого увеличивается тормозящее действие «ионных атмосфер», ослабляется воздействие электрического поля на частицы.

Таким образом, можно считать, что во всех процессах в растворах электролитов участвуют лишь «активные ионы», т. е. ионы, не принимающие участия в данный момент в межионных взаимодействиях. В связи с этим для оценки концентрационных эффектов в растворах сильных электролитов вводится величина, называемая *активностью a*:

**под активностью электролита X понимают эффективную концентрацию, в соответствии с которой он участвует в различных процессах.**

Активность связана с истинной концентрацией растворенного вещества соотношением

$$a(X) = f(X) \cdot c(X),$$

где $a(X)$ — активность электролита, моль/л; $c(X)$ — его концентрация, моль/л; $f(X)$ — коэффициент активности (величина безразмерная).

Коэффициент активности $f(X)$ выражает отклонение раствора с концентрацией $c(X)$ от поведения раствора при бесконечном разведении, т. е. в отсутствии межионных взаимодействий.

Экспериментальные значения активности и коэффициента активности электролита можно определить, например, криометрическим, осмометрическим, электрохимическим методами. Соответственно в различных формулах для равновесий вместо концентраций должна фигурировать активность.

**Ионная сила раствора.** В разбавленных растворах природа ионов незначительно влияет на значения коэффициентов активности, поскольку межионные взаимодействия определяются только зарядами ионов и их концентрацией. При этом количественной характеристикой межионных электростатических взаимодействий является ионная сила раствора $I$:

**ионной силой раствора называют величину, измеряемую полусуммой произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда.**

$$I = {}^1/_2[b(X_1)z_1^2 + b(X_2)z_2^2 + \ldots + b(X_n)z_n^2], \qquad (3.7)$$

где $I$ — ионная сила раствора; $b(X_1)$, $b(X_2)$ и т. д. — моляльные концентрации ионов $X_1$, $X_2$ и т. д.; $z_1$, $z_2$, ... — заряды ионов $X_1$, $X_2$ и т. д.

В 1923 г. П. Дебай и Э. Хюккель показали, что для разбавленных водных растворов с ионной силой $I \leqslant 0{,}01$ коэффициенты активности ионов можно рассчитать по формуле

$$\lg f_i = -0{,}5z_i^2\sqrt{I}, \qquad (3.8)$$

где $f_i$ — коэффициент активности $i$-го катиона (аниона); $z_i$ — заряд $i$-го катиона (аниона).

Эти уравнения являются математическим выражением предельного закона Дебая — Хюккеля (1921), который может быть сформулирован следующим образом:

**в разбавленных растворах сильных электролитов с одинаковой ионной силой коэффициенты активности катионов и анионов одинаковой зарядности равны независимо от их химической природы.**

В табл. 3.5 приведены приближенные значения коэффициентов активности некоторых ионов при различной ионной силе раствора.

Таблица 3.5. **Значения коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы раствора**

| Ионная сила раствора $I$, моль/кг | Заряд иона | | |
|---|---|---|---|
| | $\pm^1$ | $\pm^2$ | $\pm^3$ |
| 0,0001 | 0,99 | 0,95 | 0,90 |
| 0,001 | 0,96 | 0,86 | 0,73 |
| 0,005 | 0,92 | 0,72 | 0,51 |
| 0,010 | 0,89 | 0,63 | 0,39 |
| 0,020 | 0,87 | 0,57 | 0,28 |
| 0,050 | 0,81 | 0,44 | 0,15 |
| 0,100 | 0,78 | 0,33 | 0,08 |
| 0,200 | 0,70 | 0,24 | 0,04 |
| 0,300 | 0,66 | — | — |
| 0,500 | 0,62 | — | — |

Из данных, представленных в табл. 3.5 и уравнения (3.8), видно, что с уменьшением концентрации раствора (уменьшением ионной силы) коэффициенты активности возрастают и при предельном разбавлении стремятся к единице. Соответственно, активность приблизительно равна концентрации раствора $a(X) \approx \approx c(X)$. Согласно уравнению (3.7) при увеличении концентрации раствора силы межионного взаимодействия увеличиваются ($I$ растет), что приводит к уменьшению $f(X)$ и $a(X)$. Наиболее резко это уменьшение имеет место в растворах, содержащих многозарядные ионы, где наиболее сильно проявляются межионные взаимодействия (см. табл. 3.5).

При очень больших концентрациях растворов некоторых электролитов коэффициент активности $f(X)$ возрастает и достигает значений больше единицы (табл. 3.6), т. е. активность оказывается выше концентрации частиц.

Таблица 3.6. **Изменение коэффициентов активности сильных электролитов в водном растворе при 298 К**

| Концентрация $b$, моль/кг | Коэффициент активности $f$ для электролитов | | | |
|---|---|---|---|---|
| | NaCl | KCl | $CaCl_2$ | HCl |
| 0,001 | 0,966 | 0,966 | 0,888 | 0,966 |
| 0,005 | 0,928 | 0,927 | 0,789 | 0,930 |
| 0,01 | 0,903 | 0,902 | 0,732 | 0,906 |
| 0,05 | 0,821 | 0,816 | 0,584 | 0,833 |
| 0,10 | 0,778 | 0,770 | 0,524 | 0,798 |
| 0,50 | 0,679 | 0,652 | 0,510 | 0,769 |
| 1,00 | 0,656 | 0,607 | 0,725 | 0,811 |
| 2,00 | 0,670 | 0,577 | 1,554 | 1,011 |
| 3,00 | 0,719 | 0,572 | 3,38 | 1,31 |

Такой характер изменения $f(X)$ обусловлен увеличением подвижности ионов, частично или полностью лишенных сольватной оболочки вследствие нехватки молекул растворителя для сольватации всех ионов.

Если пользоваться значениями активности вместо концентраций, то закон действующих масс можно применять к сильным электролитам и концентрированным растворам слабых электролитов.

Вообще, строго говоря, для растворов, в которых ионной силой пренебречь нельзя ($I > 0{,}001$), константу равновесия следует выражать через активность.

**Роль электролитов в процессах жизнедеятельности.** Биологические жидкости и ткани содержат много различных электролитов: NaCl, KCl, HCl, $CaCl_2$, $NaH_2PO_4$, $NaHCO_3$ и др. Устойчивость биологических ВМС и скорость многих биохимических реакций в значительной мере зависят от природы и концентрации присутствующих в жидкостях и тканях ионов. Поведение ионов в сложных биологических системах, какими являются живые организмы, определяется изложенными закономерностями.

Организм человека постоянно теряет воду: частично с потом, частично через легкие, но в основном путем выделения мочи. При этом с мочой и потом теряется значительное количество электролитов (в основном, неорганических солей). Концентрация ионов в тканях поддерживается примерно постоянной (ионный гомеостаз). Поэтому прием и выделение солей тесно связаны с обменом воды.

При длительной жажде объем внеклеточного пространства тканей уменьшается за счет уменьшения количества воды. Это приводит к увеличению концентрации ионов. Для компенсации

повышения осмотического давления с мочой удаляются ионы $Na^+$ и $Cl^-$. Если и в дальнейшем вода не поступает в организм, в моче появляются ионы $K^+$. Это указывает на сокращение и внутриклеточного пространства, вследствие чего клетки отдают свои ионы. Параллельно уменьшается объем плазмы крови, концентрация электролитов повышается, и происходит «сгущение» крови.

Если в результате каких-то заболеваний происходит выделение мочи с повышенным содержанием солей, то вместе с солью организм теряет и воду. При этом уменьшается концентрация ионов в плазме крови, что приводит к снижению осмотического давления крови.

Процессы ресорбции (обратное всасывание) воды и ионов ($Na^+$, $K^+$, $Cl^-$) независимы. Поэтому сдвиги концентраций, возникающие в результате непостоянства соотношения введенного количества воды и солей, устраняются почками путем изменения ресорбции соответствующих ионов или воды.

При недостатке солей в организме объем внеклеточного пространства также уменьшается, поскольку организм не в состоянии заполнить его изотоническим раствором. Поэтому для поддержания постоянства осмотического давления во внеклеточном пространстве потеря солей сопровождается выведением воды.

Таким образом, концентрация ионов регулирует распределение воды между внеклеточным пространством и клетками тканей, а также между внеклеточным пространством и мочой.

Кислотно-щелочное равновесие в крови и биожидкостях определяется содержанием слабых и сильных электролитов: $Na_2HPO_4$, $NaH_2PO_4$, $H_2CO_3$, $NaHCO_3$ и др. Для понимания механизма действия этих веществ необходимо знание их констант диссоциации.

Ионы играют определяющую роль в создании осмотического давления различных биологических жидкостей. Особенности метаболического обмена ионов имеют большое значение для жизнедеятельности организмов. Так, например, обмен ионов $K^+$ важен для работы нервных и мышечных клеток. Поступление ионов $K^+$ при нормальном питании происходит постоянно. Но, так как ионы $K^+$ удаляются почками, уровень концентрации ионов $K^+$ в плазме не повышается, пока почки работают нормально. Уменьшение концентрации ионов $K^+$ внутри клеток может привести к заболеванию, известному под названием периодического паралича. Сущность заболевания заключается в периодическом появлении параличей вследствие снижения уровня ионов $K^+$ в крови и, следовательно, в клетках. При восстановлении нормального содержания ионов $K^+$ в крови паралич проходит.

Теория сильных электролитов применима и к многокомпонентным растворам ВМС, которые содержатся в живых организмах. Так, предельный закон Дебая — Хюккеля можно использовать непосредственно для определения растворимости белков.

Оказалось, что осаждение (высаливание) ВМС в концентрированных растворах солей хорошо описывается на основе закона Дебая — Хюккеля, математическое выражение которого в этом случае имеет следующий вид:

$$\lg \frac{c_s}{c_s^0} = 0{,}5z^2\sqrt{I}, \qquad (3.9)$$

где $c_s$ и $c_s^0$ — растворимость ВМС в солевом и бессолевом ($I=0$) растворах соответственно; $I$ — ионная сила раствора.

Очевидно, что уравнение (3.9) для растворов ВМС является аналогом закона Сеченова (2.2) для растворимости газов, так как из соотношения (3.9) следует

$$c_s = c_s^0 e^{1{,}15z^2\sqrt{I}}.$$

### 3.3. Теория кислот и оснований

Многие электролиты, в частности гидроксиды различных элементов Э, проявляют свойства кислот или оснований. Диссоциация гидроксида ЭОН может протекать по двум типам:

$$\text{Э—O}\overset{|}{\underset{|}{+}}\text{H} \rightleftarrows \text{ЭO}^- + \text{H}^+ \quad \text{(кислотный гидроксид)}$$

$$\text{Э}\overset{|}{\underset{|}{+}}\text{O—H} \rightleftarrows \text{Э}^+ + \text{OH}^- \quad \text{(основной гидроксид)}$$

т. е. разрыв может происходить по обеим связям группы Э—О—Н.

Как известно, полярность и прочность связей зависит от разности электроотрицательностей элементов, размера и эффективного заряда атомов. Если энергия разрыва связи О—Н значительно меньше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация гидроксида протекает по кислотному типу. Если же, наоборот, энергия разрыва связи О—Н значительно больше энергии разрыва связи Э—О, то диссоциация протекает по основному типу.

При сравнимой прочности связей О—Н и Э—О диссоциация одновременно может протекать по кислотному и основному типам:

$$\text{H}^+ + \text{ЭO}^- \rightleftarrows \text{ЭOH} \rightleftarrows \text{Э}^+ + \text{OH}^-$$

Гидроксиды такого типа называются *амфолитами*.

В гидроксидах щелочных и щелочно-земельных металлов, а также переходных металлов в низких степенях окисления прочность связи Э—О относительно мала, кислород более прочно связан с водородом, и диссоциация Э—О—Н идет преимущественно по основному типу, т. е. с отщеплением гидроксид-иона. Это связано с тем, что ионы таких элементов имеют довольно большие размеры и малый эффективный заряд, т. е. они обладают слабой поляризующей способностью.

С возрастанием степени окисления увеличивается поляризующее действие атома Э (увеличение удельного заряда), кислород более прочно связан с элементом Э, и диссоциация Э—О—Н

протекает преимущественно по кислотному типу, т. е. отщепляется водород-ион. Последнее связано с перераспределением электронной плотности у атома кислорода. В результате связь Э—О становится прочнее, а связь О—Н — слабее.

В настоящее время не существует однозначного определения понятий кислоты и основания, которое в равной мере можно было бы использовать для характеристики кислотно-основных взаимодействий в любых растворителях.

Для характеристики многих электролитов в водных растворах и в настоящее время можно использовать понятия кислоты, основания, данные Аррениусом:

**кислотой называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием водород-ионов $H^+$;**
**основанием называют электролит, диссоциирующий в растворах с образованием гидроксид-ионов $OH^-$;**
**амфолитом (амфотерным гидроксидом) называют электролит, диссоциирующий в растворе с образованием как водород-ионов, так и гидроксид-ионов.**

К амфолитам относят гидроксиды цинка, алюминия, хрома и других амфотерных элементов, а также аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты.

Применение принципа Ле Шателье к цепочке кислотно-основных равновесий

$$H^+ + ЭO^- \rightleftarrows ЭOH \rightleftarrows Э^+ + OH^-$$

показывает, что с увеличением в системе концентрации гидроксид-ионов $OH^-$ возрастает вероятность диссоциации по кислотному типу. Увеличение в системе концентрации водород-ионов $H^+$ приводит к преимущественной диссоциации по основному типу. Это означает, что в кислой среде амфолит проявляет основной, а в щелочной среде — кислотный характер.

Например, цинк гидроксид при взаимодействии с кислотами ведет себя как основание:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$$

а при взаимодействии со щелочами — как кислота ($Zn(OH)_2$ или $H_2ZnO_2$):

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Zn(OH)_4]$$

Таким образом, согласно теории Аррениуса свойства кислот обусловлены наличием в их растворах водород-ионов, а свойства оснований — присутствием в их растворах гидроксид-ионов. Однако такой взгляд на кислоты и основания применим только для водных растворов. Ограниченность понятий кислоты и основания, данных Аррениусом, можно проиллюстрировать примерами:

1. Молекула $NH_3$ не содержит иона $OH^-$, а молекула $CO_2$ — иона $H^+$, однако в водном растворе первая проявляет свойства основания, а вторая — кислоты.

2. Безводный водородхлорид HCl, состоящий только из молекул, реагирует с безводными основаниями.

3. Многие электролиты, содержащие водород, в одном растворителе диссоциируют как кислоты, а в другом — как основания. Например, $CH_3COOH$ в воде — слабая кислота:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

а в жидком водородфториде — основание:

$$HF + CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COOH_2^+ + F^-$$

Исследования подобного типа реакций и в особенности реакций, протекающих в неводных растворителях, привело к созданию более общих теорий кислот и оснований.

**Протонная теория кислот и оснований.** В 1923 г. И. Бренстед и Т. Лоури разработали протонную теорию кислот и оснований. Согласно этой теории

**кислотой называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны отдавать протон, т. е. быть донором протонов;**
**основанием называют всякое вещество, молекулярные частицы которого (в том числе и ионы) способны присоединять протоны, т. е. быть акцептором протонов.**

Такие определения кислот и оснований позволяют включать в их число не только молекулы, но и ионы. Например, карбонат-ион согласно протонной теории является основанием, так как в водном растворе он присоединяет протон:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

Согласно протонной теории кислоты подразделяют на три типа:

1) нейтральные кислоты, например HCl, $H_2SO_4$, $H_3PO_4$ и др.:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$

2) катионные кислоты, представляющие собой положительные ионы, например $NH_4^+$, $H_3O^+$:

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$

3) анионные кислоты, представляющие собой отрицательные ионы, например $HSO_4^-$, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$ и др.:

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

Подобного типа классификация имеется и для оснований:

1) нейтральные основания, например $NH_3$, $H_2O$, $C_2H_5OH$ и др.:

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$

2) анионные основания, представляющие собой отрицательные ионы, например $Cl^-$, $CH_3COO^-$, $OH^-$:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

3) катионные основания, представляющие собой положительные ионы, например $H_2N—NH_3^+$.

Растворители типа воды, жидкого аммиака, а также анионы многоосновных кислот, которые могут быть и донорами и акцепторами протонов, являются амфолитами.

Например, в реакции

$$H_2O + NH_3 \xrightarrow{H^+} OH^- + NH_4^+$$

молекула воды отдает протон и является кислотой. Однако в реакции

$$H_2O + HCl \xrightarrow{H^+} H_3O^+ + Cl^-$$

молекула воды присоединяет протон и является основанием. Таким образом вода — типичный амфолит.

Процесс диссоциации (ионизации) вещества происходит в контакте с растворителем. При этом растворитель выполняет или функцию кислоты или функцию основания. Например, при растворении аммиака вода — кислота

$$NH_3 + \underset{\text{кислота}}{H_2O} \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

При растворении водородфторида вода — основание

$$HF + \underset{\text{основание}}{H_2O} \rightleftarrows F^- + H_3O^+$$

Если сродство к протону у растворителя больше, чем у растворенного вещества, то растворитель выступает как основание (сродство к протону $H_2O$ больше сродства к протону HF), а если оно меньше — как кислота (сродство к протону $H_2O$ меньше сродства к протону $NH_3$).

Согласно протонной теории, отдавая протон, кислота превращается в основание, которое называют сопряженным этой кислоте:

$$\text{I. (кислота)}_1 \rightleftarrows \text{(сопряженное основание)}_1 + H^+$$

т. е. каждой кислоте соответствует сопряженное основание. Наоборот, основание, присоединяя протон, превращается в сопряженную кислоту:

$$\text{II. (основание)}_2 + H^+ \rightleftarrows \text{(сопряженная кислота)}_2$$

Например, кислоте $H_2SO_4$ соответствует сопряженное основание $HSO_4^-$, основанию $Cl^-$ — сопряженная кислота HCl.

Так как протон в растворах не существует в свободном виде, кислота может отдать протон только основанию, которое, приняв протон, становится кислотой. Поэтому согласно протонной теории имеет место кислотно-основное (КО) равновесие,

обусловленное переносом протона (сумма процессов I и II по Гессу):

III. (кислота)$_1$ + (основание)$_2$ $\rightleftarrows$ (кислота)$_2$ + (основание)$_1$

Для краткости обратимый процесс кислотно-основного взаимодействия называют КО-равновесием.

Например:

$$\underset{(\text{кислота})_1}{HCl} + \underset{(\text{основание})_2}{NH_3} \rightleftarrows \underset{(\text{кислота})_2}{NH_4^+} + \underset{(\text{основание})_1}{Cl^-}$$

Реакции нейтрализации, ионизации, гидролиза с точки зрения протонной теории являются частными случаями КО-равновесий.

Реакция I типа $CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$, протекающая в прямом направлении, представляет ионизацию уксусной кислоты, в обратном же направлении — нейтрализацию какого-либо ацетата, например натрий ацетата сильной кислотой.

Реакция II типа $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$, протекающая в прямом направлении, показывает гидролиз какой-либо соли аммония, а в обратном направлении — нейтрализацию аммиака сильной кислотой.

В этих кислотно-основных равновесиях вода играет роль основания. Но, будучи амфолитом в других кислотно-основных равновесиях, она может выполнять и роль кислоты, например:

$$H_2O + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Здесь прямая реакция кислотно-основного равновесия представляет гидролиз ацетата, а обратная — реакцию нейтрализации уксусной кислоты сильным основанием.

Протолитические кислотно-основные равновесия III типа могут иметь место не только в воде, но и в других растворителях, например в жидком аммиаке:

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+$$

в безводном HF:

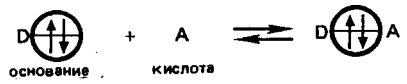
$$C_2H_5OH + HF \rightleftarrows C_2H_5OH_2^+ + F^-$$

Однако, несмотря на свои достоинства, теория Бренстеда, как и теория Аррениуса, не применима к веществам, проявляющим функцию кислоты, но не содержащих водорода, например галогенидам бора, алюминия, кремния, олова. Поэтому более общей является электронная теория кислот и оснований Льюиса.

**Теория Льюиса (электронная теория).** Согласно электронной теории кислот и оснований Льюиса:

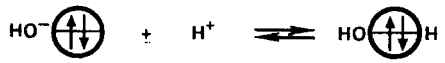
**кислотой называют вещество, принимающее электронные пары, — акцептор электронов;**
**основанием называют вещество, поставляющее электроны для образования химической связи, — донор электронов.**

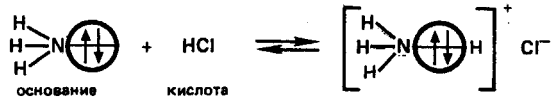
Иначе говоря, взаимодействие между кислотой и основанием заключается в образовании химической донорно-акцепторной связи между реагирующими частицами:

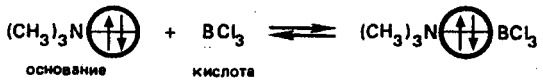



где D — донор электронной пары ; A — акцептор этой электронной пары.

Например:



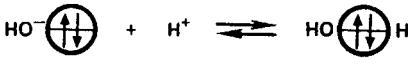




Таким образом, теория Льюиса рассматривает разные химические процессы как однотипные: реакцию нейтрализации в водных растворах, взаимодействие аминов с галогенидом бора, комплексообразование.

К основаниям Льюиса относят галогенид-ионы, аммиак, алифатические и ароматические амины, кислородсодержащие соединения общей формулы $R_2CO$ (где R — органический радикал).

К кислотам Льюиса относят галогениды бора, алюминия, кремния, олова и других элементов.

Рассмотренные теории диссоциации (ионизации) кислот и оснований не противоречат, а дополняют друг друга и имеют глубокую внутреннюю связь. Так, кислоты, по Бренстеду, можно рассматривать как частный случай льюисовских кислот, поскольку протон характеризуется большим сродством к электронной паре и может рассматриваться, по Льюису, как кислота:



### 3.4. Диссоциация воды

Как уже было показано, вода ведет себя как амфолит. Процесс диссоциации воды согласно теории Бренстеда протекает по уравнению

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-;\ \Delta H^\circ_д = +56{,}5 \text{ кДж/моль}$$

т. е. одна молекула воды отдает, а другая — присоединяет протон, происходит автоионизация воды.

Константа диссоциации воды при 298 К, определенная методом электрической проводимости, равна:

$$K_д(H_2O) = \frac{a(H^+) \cdot a(OH^-)}{a(H_2O)} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л},$$

где $a(H^+)$, $a(OH^-)$, $a(H_2O)$ — активности ионов $H^+$, $OH^-$ и воды (для краткости вместо $H_3O^+$ в кислотно-основных равновесиях пишут $H^+$).

Степень диссоциации воды очень мала (очень слабый электролит), поэтому активности водород- и гидроксид-ионов в чистой воде практически равны их концентрациям. Так как вода присутствует в большом избытке, ее концентрация может считаться постоянной и составляет 55,6 моль/л (1000 г : 18 г/моль = = 55,6 моль). Подставляя в выражение для константы диссоциации $K_д(H_2O)$ это значение, а вместо активностей водород- и гидроксид-ионов их концентрации, получают новое выражение:

$$K(H_2O) = [H^+]\,[OH^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 \text{ при 298 К} \qquad (3.10)$$

(или более точно $K(H_2O) = a(H^+) \cdot a(OH^-) = 10^{-14}$ моль$^2$/л$^2$).

Константа $K(H_2O)$ называется *ионным произведением* или *константой автоионизации воды*. Согласно выражению (3.10)

**в чистой воде или любом водном растворе при постоянной температуре произведение концентраций (активностей) водород- и гидроксид-ионов есть величина постоянная, называемая ионным произведением воды.**

Константа $K(H_2O)$ зависит от температуры. При повышении температуры $K(H_2O)$ увеличивается, так как процесс диссоциации воды — эндотермический: $\Delta H^\circ_д = +56{,}5$ кДж/моль (принцип Ле Шателье). Так, при температуре тела человека (310 К) константа $K(H_2O) = 3{,}13 \cdot 10^{-14}$, а при температуре 373 К возрастает до $5{,}9 \cdot 10^{-13}$.

В чистой воде при 298 К активности $a(H^+) = a(OH^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л, как это следует из равенства (3.10):

$$a(H^+) = a(OH^-) = \sqrt{K(H_2O)} = \sqrt{10^{-14}}.$$

В водных растворах разных веществ в соответствии с законом действующих масс константа $K(H_2O)$ имеет то же значение, что и для чистой воды.

Растворы, в которых $a(H^+) = a(OH^-)$, называют нейтральными.

Если к чистой воде добавить столько щелочи, чтобы концентрация гидроксид-ионов повысилась, например, до $10^{-4}$ моль/л, то, по Ле Шателье, равновесие диссоциации воды сместится и концентрация $[H^+]$ понизится до $10^{-10}$ моль/л, так что по закону действующих масс ионное произведение воды останется равным $10^{-14}$ моль$^2$/л$^2$.

Наоборот, если к чистой воде добавить столько кислоты, чтобы концентрация водород-ионов повысилась, например, до $10^{-3}$ моль/л, то концентрация гидроксид-ионов понизится до $10^{-11}$ моль/л и ионное произведение воды опять становится равным $10^{-14}$ моль$^2$/л$^2$.

Из этих примеров видно, что концентрации (точнее, активности) гидроксид- и водород-ионов взаимозависимы: зная концентрацию одного из этих ионов, всегда можно рассчитать концентрацию другого иона. Поэтому кислотность и щелочность раствора можно охарактеризовать количественно концентрацией одного из этих ионов. В качестве характеристики реакции среды часто используют концентрации водород-ионов. Но на практике использование концентрации водород-ионов для характеристики среды не очень удобно. Поэтому обычно для этой цели используют отрицательный десятичный логарифм активности (концентрации) водород-ионов, называемый *водородным показателем* pH среды:

$$pH = -\lg a(H^+)$$

или приближенно

$$pH \approx -\lg [H^+].$$

Например, если $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л (кислая среда), то $pH = 3$, а когда $[H^+] = 10^{-9}$ моль/л (щелочная среда), то $pH = 9$. В нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л и $pH = 7$.

Из этих примеров ясно:

в нейтральной среде $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л, $pH = 7{,}0$;
в кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, $pH < 7{,}0$;
в щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, $pH > 7{,}0$.

Реакцию среды можно охарактеризовать и гидроксильным показателем, т. е. отрицательным десятичным логарифмом активности (концентрации) гидроксид-ионов:

$$pOH = -\lg a(OH^-)$$

или приближенно

$$pOH \approx -\lg [OH^-].$$

Соответственно в нейтральной среде $pOH = pH = 7$, в кислой среде $pOH > 7$, а в щелочной среде $pOH < 7$, т. е. изменение pOH в кислых и щелочных растворах противоположно изменению в них pH.

Если взять отрицательный десятичный логарифм выражения ионного произведения воды, получают

$$-\lg K(H_2O) = -\lg [H^+]\,[OH^-] = -\lg 10^{-14}$$

или

$$pH + pOH = 14.$$

Очевидно, что в растворах сильных кислот и оснований pH зависит от концентрации кислоты и основания, и активность ионов $H^+$ и $OH^-$ может быть рассчитана по формулам:

$$a(H^+) = \alpha_{каж}\, c(^1/_z \text{ кислота}),$$
$$a(OH^-) = \alpha_{каж}\, c(^1/_z \text{ основание}),$$

где $a(H^+)$, $a(OH^-)$ — активности ионов $H^+$ и $OH^-$; $\alpha_{каж}$ — кажущаяся степень диссоциации кислоты и основания (равна среднему коэффициенту активности электролита $f(X)$ кислоты или основания); $c(^1/_z$ кислота) и $c(^1/_z$ основание) — молярные концентрации эквивалента соответственно кислоты и основания.

Для предельно разбавленных растворов сильных кислот и оснований $\alpha_{каж} \approx 1$. Тогда активности ионов H+, $OH^-$ и показатели pH и pOH равны:

$$a(H^+) \approx [H^+] \approx c(^1/_z \text{ кислота});$$
$$a(OH^-) \approx [OH^-] \approx c(^1/_z \text{ основание});$$
$$pH = -\lg c(^1/_z \text{ кислота}); \quad pOH = -\lg c(^1/_z \text{ основание}).$$

В растворах слабых кислот HA кислотно-основное равновесие III типа имеет вид

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

или

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Константа кислотной диссоциации $K_a$ равна:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}. \qquad (3.11)$$

Здесь $[H^+] = [A^-]$, потому что в соответствии с реакцией при диссоциации HA образуется один ион $H^+$ и один ион $A^-$. Поскольку $[HA] = c(^1/_z\ HA) - [H^+]$, то, подставляя это выражение в уравнение (3.11), получают

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c(^1/_z\ HA) - [H^+]}, \qquad (3.12)$$

где $c(^1/_z\ HA)$ — исходная концентрация кислоты.

Если величина $c(^1/_z\ HA)$ равна 0,01 или больше, то значением $[H^+]$ в знаменателе можно пренебречь, и уравнение (3.12) принимает следующий вид:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c(^1/_z\ HA)}. \qquad (3.13)$$

Отсюда получают уравнение для расчета концентрации водородионов в растворе слабой кислоты:

$$[H^+] = \sqrt{K_a c(^1/_z\ HA)}. \qquad (3.14)$$

Взяв отрицательный десятичный логарифм обеих частей этого уравнения, получают

$$pH = {}^1/_2 [pK_a - \lg c(^1/_z\ HA)],$$

где $pK_a = -\lg K_a$.

В растворе слабых оснований В кислотно-основное равновесие III типа имеет вид

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

где В — основание, а $BH^+$ — сопряженная В кислота. Константа КО-равновесия в этом случае в соответствии с законом действующих масс равна:

$$K_b = \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]}. \qquad (3.15)$$

Константу $K_b$ называют константой диссоциации основания В.

Например, когда при диссоциации образуются гидроксид-ионы

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

то

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]}.$$

Делая преобразования, аналогичные рассмотренным выше, для $K_a$ получают

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c(^1/_z\ B)}, \qquad (3.16)$$

отсюда

$$[OH^-] = \sqrt{K_b c(^1/_z\ B)}, \qquad (3.17)$$

$$pOH = {}^1/_2 [pK_b - \lg c(^1/_z\ B)], \qquad (3.18)$$

или

$$pH = 14 - pOH = 14 - {}^1/_2 [pK_b - \lg c(^1/_z B)]. \qquad (3.19)$$

Согласно теории Бренстеда основанию В соответствует сопряженная кислота $BH^+$. Поэтому сила основания в водном растворе может определяться и константой кислотной диссоциации сопряженной кислоты.

Действительно, константа кислотной диссоциации $K_a$ для сопряженной кислоты $BH^+$ равна:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[B]}{[BH^+]}. \qquad (3.20)$$

Например, для диссоциации аммоний-иона:

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[NH_3]}{[NH_4^+]}.$$

Перемножая выражения для $K_a$ и $K_b$, получают

$$K_a K_b = \frac{[H^+]\,[B]}{[BH^+]} \frac{[BH^+]\,[OH^-]}{[B]} = [H^+]\,[OH^-] = K(H_2O).$$

Таким образом, величины $K_a$ и $K_b$ для сопряженной кислотно-основной пары связаны простым соотношением ($T = 298$ K):

$$K_a K_b = 10^{-14} \qquad (3.21)$$

или

$$pK_a + pK_b = 14, \qquad (3.22)$$

отсюда

$$pK_b = 14 - pK_a \qquad (3.23)$$

и в соответствии с уравнениями (3.19 и 3.23) для растворов оснований B:

$$pH = {}^1/_2[14 + pK_a + \lg c({}^1/_z B)]:$$

Таким образом, сила кислот и оснований может быть выражена в общей шкале значений $pK_a$, подобно тому как реакция среды характеризуется водородным показателем pH.

В растворах различают активную, потенциальную (резервную) и общую кислотность.

*Активная кислотность* измеряется активностью (концентрацией) свободных водород-ионов в растворе.

*Потенциальная (резервная) кислотность* измеряется количеством водород-ионов, связанных в молекулах кислоты, т. е. представляет собой «запас» недиссоциированных молекул кислоты.

Сумма активной и резервной кислотностей составляет *общую кислотность*, которая определяется общей (аналитической) концентрацией кислоты и устанавливается титрованием.

Активная кислотность определяет pH данного раствора.

**Интервалы значений pH для различных жидкостей человеческого организма в норме и патологии.** Одним из удивительных свойств живых организмов является кислотно-основной гомеостаз — постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов.

В табл. 3.7 представлены значения pH некоторых биологических объектов. Из данных табл. 3.7 видно, что pH различных жидкостей в организме человека изменяется в довольно широких пределах в зависимости от их местонахождения. Так, например, pH сыворотки крови 7,4, тогда как pH желудочного сока — жидкости, выделяемой клетками слизистой стенки желудка,

Таблица 3.7. **Значения pH различных биожидкостей и тканей организма**

| Биожидкость | pH (в норме) |
|---|---|
| Сыворотка крови | 7,40±0,05 |
| Слюна | 6,35—6,85 |
| Чистый желудочный сок | 0,9 —1,1 |
| Моча | 4,8 —7,5 |
| Спинно-мозговая жидкость | 7,40±0,05 |
| Сок поджелудочной железы | 7,5 —8,0 |
| Содержимое тонкого кишечника | 7,0 —8,0 |
| Желчь в протоках | 7,4 —8,5 |
| Желчь в пузыре | 5,4 —6,9 |
| Молоко | 6,6 —6,9 |
| Водянистая влага глаза (слезная жидкость) | 7,4 ±0,1 |
| Кожа (внутриклеточная жидкость, различные слои) | 6,2 —7,5 |
| Печень (внутриклеточная жидкость): | |
| купфферовские клетки | 6,4 —6,5 |
| клетки по периферии долек | 7,1 —7,4 |
| клетки в центре долек | 6,7 —6,9 |

составляет около единицы. Значения pH крови, спинно-мозговой жидкости, слезной жидкости, желудочного сока практически постоянны. Это постоянство поддерживается их буферными системами (свойства буферных систем будут разобраны ниже) и необходимо, чтобы обеспечить нормальную деятельность ферментов, регулировать осмотическое давление и другие показатели.

Так, активность ферментов, а в некоторых случаях и специфика протекающих в тканях биохимических реакций связаны с узким интервалом допустимых значений pH. Например, оптимальная активность пепсина — фермента желудочного сока (pH $\approx$ 1,0), расщепляющего пептидные связи в белках, находится при pH 1,5. Ферменты кишечного сока поджелудочной железы (pH 7,5—8,0) — трипсин и химотрипсин, катализирующие гидролиз белков и пептидов, имеют максимальную активность в слабощелочной среде. Фермент слюны — амилаза, под действием которого крахмал и гликоген распадаются до мальтозы, имеет оптимальную активность при pH 6,7, что соответствует pH слюны.

Смещение значения pH крови в кислую область от нормальной величины pH 7,4 называется *ацидозом*, а в щелочную область — *алкалозом*.

При некоторых заболеваниях в организме образуются кислоты, которые удаляются очень медленно. Эти кислоты вытесняют $CO_2$ из присутствующего в крови водородкарбонат-иона $HCO_3^-$. Углерод диоксид выводится через легкие. При этом концентрация иона $HCO_3^-$ в крови уменьшается, но изменения pH практически не происходит, так как образующиеся кислоты нейтрализуются, а углерод диоксид удаляется.

Пока концентрация водородкарбонат-иона в крови достаточна, образование кислот не приводит к существенному изменению

pH. Имеет место компенсированный ацидоз (наблюдается, например, при диабете). Но когда концентрация $HCO_3^-$ сильно понизится, ацидоз уже не компенсирован, и в этом случае сдвиг pH крови в кислую сторону возрастает со временем. Если pH крови станет ниже 7,0, появляются тяжелые симптомы.

Подобный по масштабу ацидозу сдвиг в щелочную область — алкалоз — образование в организме большого количества щелочи — встречается редко.

Большое значение имеет клиническое исследование на кислотность желудочного сока: активную (обусловлена содержанием сильной соляной кислоты, слабой молочной кислоты, кислых фосфатов, муцина и других белков), резервную (представляет собой разность общей и активной кислотности).

### 3.5. Обменные реакции в растворах

При взаимодействии различных электролитов происходят реакции обмена ионами:

$$A^+B^- + C^+D^- \rightleftharpoons C^+B^- + A^+D^-$$

Отличительная черта обменных реакций: элементы, входящие в состав реагирующих веществ, не меняют свою степень окисления. К обменным реакциям в растворах относятся реакции нейтрализации, гидролиза, осаждения, растворения, комплексообразования.

В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие обменных реакций можно сместить в одну сторону, если какое-либо вещество будет удалено из сферы реакции по мере ее протекания.

Направление обменных реакций между двумя электролитами определяется способностью их ионов образовывать малорастворимые соединения, выпадающие в осадок (например, AgCl, $BaSO_4$ и др.); малодиссоциированные соединения ($H_2S$, $CH_3COOH$, $H_2O$ и т. д.) или ионы ($HS^-$, $HCO_3^-$ и т. д.), газообразные вещества ($H_2S$, $CO_2$, $NH_3$ и др.).

При записи молекулярно-ионных уравнений обменных реакций необходимо соблюдать следующие правила: 1) сильные электролиты записывать в виде составляющих их ионов, так как в растворе эти соединения находятся в ионизированном состоянии; 2) малодиссоциированные соединения, а также малорастворимые и газообразные вещества следует условно записывать в молекулярной форме, так как они присутствуют в системе преимущественно в виде молекул или кристаллов.

**Пример** 1. При смешении растворов сильных электролитов серебра нитрата $AgNO_3$ и соляной кислоты HCl образуется характерный белый мелкокристаллический (творожистый) осадок серебра хлорида:

$$AgNO_3\ (р) + HCl\ (р) \rightarrow AgCl\ (т) + HNO_3\ (р)$$

Чтобы получить молекулярно-ионное уравнение реакции, записывают сильные электролиты в виде ионов, а малорастворимое соединение в молекулярной форме:

$$Ag^+ (р) + NO_3^- (р) + H^+ (р) + Cl^- (р) \rightarrow AgCl (т) + H^+ (р) + NO_3^- (р)$$

Так как ионы $NO_3^-$ и $H^+$ не вступают в реакцию, их исключают из уравнения и получают молекулярно-ионное уравнение в сокращенно-ионном виде:

$$Ag^+ (р) + Cl^- (р) \rightarrow AgCl (т)$$

**Пример 2**. Образование малодиссоциированного соединения в реакции между солью слабой кислоты и сильной кислотой. Реакция

$$CH_3COOK (р) + HCl (р) \rightarrow CH_3COOH (р) + HCl (р)$$

или в сокращенно-ионном виде:

$$CH_3COO^- (р) + H^+ (р) \rightarrow CH_3COOH (р)$$

**Пример 3**. Образование газообразного соединения. Реакция

$$Na_2CO_3 (р) + 2HCl (р) \rightarrow 2NaCl (р) + CO_2 (г) + H_2O (ж)$$

или в сокращенно-ионном виде:

$$CO_3^{2-} (р) + 2H^+ (р) \rightarrow CO_2 (г) + H_2O (ж)$$

Если образующиеся газы удаляются из сферы реакции, то такие реакции протекают необратимо до конца (в соответствии с принципом Ле Шателье).

**Пример 4**. Растворение осадка цинка гидроксида в соляной кислоте:

$$Zn(OH)_2 (т) + 2HCl (р) \rightarrow ZnCl_2 (р) + 2H_2O (ж)$$

или

$$Zn(OH)_2 (т) + 2H^+ (р) \rightarrow Zn^{2+} (р) + 2H_2O (ж)$$

связано с тем, что добавляемые водород-ионы связывают гидроксид-ионы в очень слабый электролит — воду. При этом равновесие

$$Zn(OH)_2 (т) \rightleftarrows Zn^{2+} (р) + 2OH^- (р)$$

между осадком цинка гидроксида и раствором $ZnCl_2$ сдвигается вправо в соответствии с принципом Ле Шателье.

Таким образом, по направлению обменной реакции можно прогнозировать, что реакция в растворе электролитов будет протекать в направлении образования газообразных, малодиссоциированных и малорастворимых веществ.

## 3.6. Кислотно-основные буферные системы и растворы

**Кислотно-основными буферными растворами называют такие растворы, pH которых сохраняется практически постоянным при разбавлении или добавлении небольших количеств сильной кислоты или сильного основания.**

С точки зрения протонной теории буферное действие растворов обусловлено наличием кислотно-основного равновесия общего типа:

$$\underset{\text{основание}}{B} + H^+ \rightleftarrows \underset{\substack{\text{сопряженная}\\ \text{кислота}}}{BH^+}.$$

$$\underset{\text{кислота}}{HA} \rightleftarrows H^+ + \underset{\substack{\text{сопряженное}\\ \text{основание}}}{A^-}.$$

**Сопряженные кислотно-основные пары $B/BH^+$ и $A^-/HA$ называют буферными системами.**

Буферные растворы играют большую роль в жизнедеятельности. К числу исключительных свойств живых организмов относится их способность поддерживать постоянство pH биологических жидкостей, тканей и органов — кислотно-основной гомеостаз. Это постоянство обусловлено наличием нескольких буферных систем, входящих в состав этих тканей.

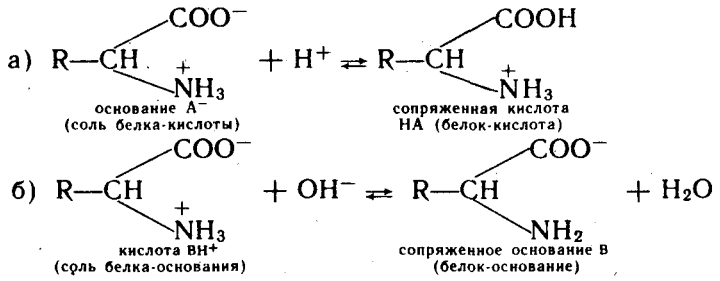
**Классификация кислотно-основных буферных систем**. Буферные системы могут быть четырех типов.

1. *Слабая кислота и ее анион* $A^-/HA$. Например, ацетатная буферная система $CH_3COO^-/CH_3COOH$ в растворе $CH_3COONa$ и $CH_3COOH$, область действия — интервал pH 3,8—5,8. Водородкарбонатная система $HCO_3^-/H_2CO_3$ в растворе $NaHCO_3$ и $H_2CO_3$, область ее действия — pH 5,4—7,4.

2. *Слабое основание и его катион* $B/BH^+$. Например, аммиачная буферная система $NH_3/NH_4^+$ в растворе $NH_3$ и $NH_4Cl$, область ее действия — pH 8,2—10,2.

3. *Анионы кислой и средней соли или двух кислых солей.* Например, карбонатная буферная система $CO_3^{2-}/HCO_3^-$ в растворе $Na_2CO_3$ и $NaHCO_3$ (область ее действия pH 9,3—11,3). Фосфатная буферная система $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ в растворе $Na_2HPO_4$ и $NaH_2PO_4$, область ее действия pH 6,2—8,2. Эти солевые буферные системы можно отнести и к 1-му типу, так как одна из солей этих буферных систем выполняет функцию слабой кислоты. Так, в фосфатной буферной системе анион $H_2PO_4^-$ является слабой кислотой.

4. *Ионы и молекулы амфолитов.* К ним относят аминокислотные и белковые буферные системы. Если аминокислоты или белки находятся в изоэлектрическом состоянии (суммарный заряд молекулы равен нулю), то растворы этих соединений не являются буферными. Они начинают проявлять буферное действие, когда к ним добавляют некоторое количество кислоты или щелочи. Тогда часть белка (аминокислоты) переходит из изоэлектрического состояния в форму «белок-кислота» или соответственно в форму «белок-основание». При этом образуется смесь двух форм белка: а) слабая «белок-кислота» + соль этой слабой кислоты; б) слабое «белок-основание» + соль этого слабого основания:




где R — макромолекулярный остаток белка.

Таким образом, и этот тип буферных систем может быть отнесен соответственно к буферным системам 1-го и 2-го типов.

**Механизм буферного действия.** Механизм буферного действия можно понять на примере ацетатной буферной системы $CH_3COO^-/CH_3COOH$, в основе действия которой лежит кислотно-основное равновесие:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+; \quad pK_a = 4{,}8$$

Главный источник ацетат-ионов — сильный электролит $CH_3COONa$:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

При добавлении сильной кислоты сопряженное основание $CH_3COO^-$ связывает добавочные ионы $H^+$, превращаясь в слабую уксусную кислоту:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

(кислотно-основное равновесие смещается влево, по Ле Шателье).

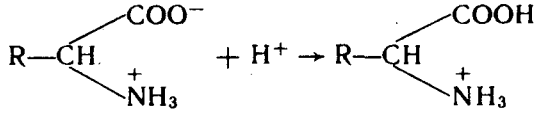
Уменьшение концентрации анионов $CH_3COO^-$ точно уравновешивается повышением концентрации молекул $CH_3COOH$. В результате происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительно изменяется pH.

При добавлении щелочи протоны уксусной кислоты (резервная кислотность) высвобождаются и нейтрализуют добавочные ионы $OH^-$, связывая их в молекулы воды:

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O$$

(кислотно-основное равновесие смещается вправо, по Ле Шателье). В этом случае также происходит небольшое изменение в соотношении концентраций слабой кислоты и ее соли, а следовательно, и незначительное изменение pH. Уменьшение концентрации слабой кислоты $CH_3COOH$ точно уравновешивается повышением концентрации анионов $CH_3COO^-$.

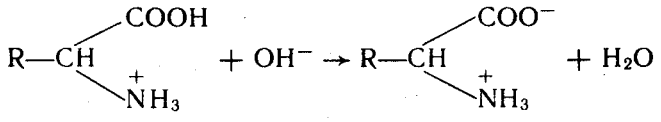
Аналогичен механизм действия и других буферных систем. Например, для белкового буферного раствора, образованного кислой и солевой формами белка, при добавлении сильной кислоты ионы $H^+$ связываются солевой формой белка:



Количество слабой кислоты при этом незначительно увеличивается, а солевой формы белка — эквивалентно уменьшается. Поэтому pH остается практически постоянным.

При добавлении щелочи к этому буферному раствору ионы

$H^+$, связанные в «белке-кислоте», высвобождаются и нейтрализуют добавленные ионы $OH^-$:



Количество солевой формы белка при этом незначительно увеличивается, а «белка-кислоты» — эквивалентно уменьшается. И поэтому pH практически не изменится.

Таким образом, рассмотренные системы показывают, что буферное действие раствора обусловлено смещением кислотно-основного равновесия за счет связывания добавляемых в раствор ионов $H^+$ и $OH^-$ в результате реакции этих ионов и компонентов буферной системы с образованием малодиссоциированных продуктов.

В основе расчета pH буферных систем лежит закон действующих масс для кислотно-основного равновесия.

Для буферной системы 1-го типа, например ацетатной, концентрацию ионов $H^+$ в растворе легко вычислить, исходя из константы кислотно-основного равновесия уксусной кислоты:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+; \quad pK_a = 4{,}8$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}. \qquad (3.24)$$

Из (3.24) следует, что концентрация водород-ионов равна

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}. \qquad (3.25)$$

В присутствии второго компонента буферного раствора — сильного электролита $CH_3COONa$ кислотно-основное равновесие уксусной кислоты $CH_3COOH$ сдвинуто влево (принцип Ле Шателье). Поэтому концентрация недиссоциированных молекул $CH_3COOH$ практически равна концентрации кислоты, а концентрация ионов $CH_3COO^-$ — концентрации соли. В таком случае уравнение (3.25) принимает следующий вид:

$$[H^+] = K_a \frac{c\ (\text{кислота})}{c\ (\text{соль})}, \qquad (3.26)$$

где $c$ (кислота) и $c$ (соль) — равновесные концентрации кислоты и соли. Отсюда получают уравнение Гендерсона — Гассельбаха для буферных систем 1-го типа:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c\ (\text{соль})}{c\ (\text{кислота})}. \qquad (3.27)$$

В общем случае уравнение Гендерсона — Гассельбаха для буферных систем 1-го типа может быть записано в таком виде:

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{сопряженное основание}]}{[\text{кислота}]}. \qquad (3.28)$$

Для буферной системы 2-го типа, например аммиачной, концентрацию ионов $H^+$ в растворе можно рассчитать, исходя из константы кислотно-основного равновесия сопряженной кислоты $NH_4^+$:

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+; \quad pK_a = 9{,}2;$$
$$K_a = \frac{[NH_3]\,[H^+]}{[NH_4^+]}. \qquad (3.29)$$

Отсюда получают уравнение Гендерсона — Гассельбаха для буферных систем 2-го типа:

$$pH = pK_a + \lg \frac{c\ (\text{основание})}{c\ (\text{соль})}. \qquad (3.30)$$

Уравнение (3.30) для буферных систем 2-го типа можно представить и в следующем виде:

$$pH = 14 - pK_b - \lg \frac{c\ (\text{соль})}{c\ (\text{основание})}. \qquad (3.31)$$

Значения pH буферных растворов других типов также можно рассчитывать по уравнениям буферного действия (3.27), (3.30), (3.31).

Например, для фосфатной буферной системы $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$, относящейся к 3-му типу, pH можно рассчитывать по уравнению (3.27):

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-) + \lg \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)},$$

где $pK_a(H_2PO_4^-)$ — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации фосфорной кислоты по второй ступени ($H_2PO_4^-$ — слабая кислота); $c(HPO_4^{2-})$ и $c(H_2PO_4^-)$ — соответственно концентрации соли и кислоты.

Уравнение Гендерсона — Гассельбаха позволяет сформулировать ряд важных выводов.

1. pH буферных растворов зависит от отрицательного десятичного логарифма константы диссоциации слабой кислоты $pK_a$ или основания $pK_b$ и от отношения концентраций компонентов КО-пары, но практически не зависит от разбавления раствора водой.

Следует отметить, что постоянство pH хорошо выполняется при малых концентрациях буферных растворов. При концентрациях компонентов выше 0,1 моль/л необходимо учитывать коэффициенты активности ионов системы.

2. Значение $pK_a$ любой кислоты и $pK_b$ любого основания можно вычислить по измеренному pH раствора, если известны молярные концентрации компонентов.

**Пример 1.** Вычислить $pK_a$ молочной кислоты, если pH раствора, в 1 л которого содержится 0,01 моль молочной кислоты и 0,0139 моль лактат-иона (анион молочной кислоты), равен 4,0.

В соответствии с уравнением Гендерсона — Гассельбаха (3.28)

$$pH = pK_a + \lg \frac{[\text{лактат}]}{[\text{молочная кислота}]}.$$

Отсюда

$$pK_a = pH - \lg \frac{[\text{лактат}]}{[\text{молочная кислота}]} = 4{,}0 - \lg \frac{0{,}0139}{0{,}01} = 4{,}0 - 0{,}14 = 3{,}86.$$

Кроме того, уравнение Гендерсона — Гассельбаха позволяет рассчитать pH буферного раствора, если известны значение $pK_a$ и молярные концентрации компонентов.

3. Уравнение Гендерсона — Гассельбаха можно использовать и для того, чтобы узнать, в каком соотношении нужно взять компоненты буферной смеси, чтобы приготовить раствор с заданным значением pH.

**Пример 2.** Вычислить соотношение концентраций $CH_3COONa$ и $CH_3COOH$ в буферном растворе, чтобы pH равнялся 5,8 ($pK_a$ для $CH_3COOH$ равен 4,8).

В соответствии с уравнением Гендерсона — Гассельбаха (3.27)

$$pH = pK_a + \lg \frac{c\,(\text{соль})}{c\,(\text{кислота})}.$$

Отсюда

$$\lg \frac{c\,(\text{соль})}{c\,(\text{кислота})} = pH - pK_a = 5{,}8 - 4{,}8 = 1{,}0.$$

Тогда $\frac{c\,(\text{соль})}{c\,(\text{кислота})} = \text{антилогарифм}\ (1{,}0) = 10.$

**Буферная емкость.** Способность буферных растворов сохранять постоянство pH ограничена. Прибавлять кислоту и щелочь, существенно не меняя pH буферного раствора, можно лишь в ограниченных количествах.

**Величину, характеризующую способность буферного раствора противодействовать смещению реакции среды при добавлении сильных кислот или сильных оснований, называют буферной емкостью раствора.**

Буферная емкость $B$ измеряется количеством кислоты или щелочи (моль или ммоль эквивалентов), добавление которого к 1 л буферного раствора изменяет pH на единицу.

Математически буферная емкость определяется следующим образом.

Буферная емкость по кислоте (моль/л):

$$B_к = \frac{n(^1/_z\text{HA})}{|pH - pH_0|\ V\ (\text{бр})} = \frac{c(^1/_z\text{HA})\ V(\text{HA})}{|pH - pH_0|\ V\ (\text{бр})},$$

Буферная емкость по щелочи (моль/л):

$$B_{щ} = \frac{n(^1/_z\text{B})}{|pH - pH_0|\ V\ (\text{бр})} = \frac{c(^1/_z\text{B})\ V(\text{B})}{|pH - pH_0|\ V\ (\text{бр})},$$

где $V(\text{HA})$, $V(\text{B})$ — объемы добавленных кислоты HA или щелочи B соответственно, л; $n(^1/_z\text{HA})$, $n(^1/_z\text{B})$ — количество эквивалентов кислоты или щелочи, моль; $c\ (^1/_z\text{HA})$, $c\ (^1/_z\text{B})$ — моляр-

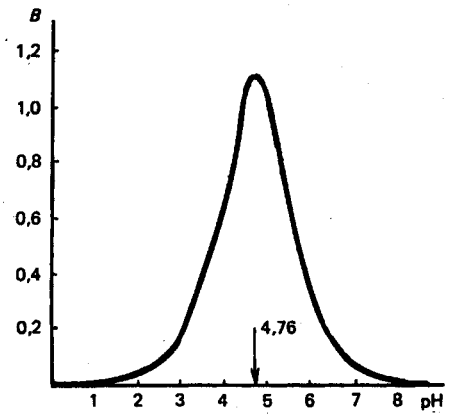



Рис. 3.4. Зависимость буферной емкости ацетатного буфера от pH (суммарная концентрация компонентов 2 моль/л)

ные концентрации соответственно эквивалентов кислоты и щелочи; $V$ (бр) — объем буферного раствора, л; $pH_0$, pH — значения pH буферного раствора до и после добавления кислоты или щелочи; $|pH - pH_0|$ — разность pH по модулю.

Буферная емкость, как следует из ее определения, зависит от ряда факторов.

1. Чем больше количества компонентов кислотно-основной пары основание/сопряженная кислота в растворе, тем выше буферная емкость этого раствора (следствие закона эквивалентов).

2. Буферная емкость зависит от соотношения концентраций компонентов буферного раствора, а следовательно, и от pH буферного раствора.

На рис. 3.4 показан типичный график зависимости буферной емкости от pH на примере ацетатной кислотно-основной системы $CH_3COO^-/CH_3COOH$. Из данных, представленных на рис. 3.4, видно, что максимальная буферная емкость, т. е. наибольшая способность этой системы противостоять изменению pH, соответствует значению $pH = pK_a = 4{,}76$. Это следует из уравнения Гендерсона — Гассельбаха. При $pH = pK_a$ отношение $c(\text{соль}))/c(\text{кисл}) = 1$, т. е. в растворе имеется одинаковое количество соли и кислоты. При таком соотношении концентраций pH раствора изменяется в меньшей степени, чем при других, и, следовательно, буферная емкость максимальна при равных концентрациях компонентов буферной системы и уменьшается с отклонением от этого соотношения.

Рис. 3.4 демонстрирует и другой важный момент. Рабочий участок буферной системы, т. е. способность противодействовать изменению pH при добавлении кислот и щелочей, имеет протяженность приблизительно одну единицу pH с каждой стороны от точки $pH = pK_a$. Вне этого интервала буферная емкость быстро падает до 0. Интервал $pH = pK_a \pm 1$ называется *зоной буферного действия.*

**Буферные системы крови.** Особенно большое значение буферные системы имеют в поддержании кислотно-основного равновесия организмов. Внутриклеточные и внеклеточные жидкости всех живых организмов, как правило, характеризуются постоянным значением pH, которое поддерживается с помощью различных буферных систем. Значение pH большей части внутриклеточных жидкостей находится в интервале от 6,8 до 7,8.

Кислотно-основное равновесие в крови человека обеспечивается водородкарбонатной, фосфатной и белковой буферными системами.

Нормальное значение pH плазмы крови составляет 7,40 ± ± 0,05. Этому соответствует интервал значений активной кислотности $a(H^+)$ от 3,7 до $4{,}0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Так как в крови присутствуют различные электролиты — $HCO_3^-$, $H_2CO_3$, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, белки, аминокислоты, это означает, что они диссоциируют в такой степени, чтобы активность $a(H^+)$ находилась в указанном интервале.

В связи с тем, что содержание неорганических и органических веществ в плазме и клетках крови неодинаково, целесообразно рассмотреть эти составляющие крови отдельно.

**Плазма крови**. Водородкарбонатная буферная система $HCO_3^-/H_2CO_3$ состоит из угольной кислоты $H_2CO_3$ и сопряженного основания $HCO_3^-$. Это наиболее важная буферная система крови. Ее особенность в том, что один из компонентов — угольная кислота $H_2CO_3$ образуется при взаимодействии растворенного в плазме $CO_2$ с водой:

$$CO_2\ (р) + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Константа равновесия этой реакции

$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_р},$$

где $[CO_2]_р$ — концентрация растворенного $CO_2$.

Между $CO_2$ в альвеолах и водородкарбонатным буфером в плазме крови, протекающей через капилляры легких, устанавливается цепочка равновесий:

$$\text{Атмосфера} \rightleftarrows CO_2\ (г) \overset{1}{\rightleftarrows} CO_2\ (р) \underset{-H_2O}{\overset{+H_2O}{\overset{2}{\rightleftarrows}}} H_2CO_3 \overset{3}{\rightleftarrows} H^+ + HCO_3^-$$

воздушное пространство легких — плазма крови

В соответствии с уравнением Гендерсона — Гассельбаха типа (3.27) pH водородкарбонатного буферного раствора определяется отношением концентрации кислоты $H_2CO_3$ и соли $NaHCO_3$:

$$pH = pK_{a1}(H_2CO_3) + \lg \frac{c(NaHCO_3)}{c(H_2CO_3)}. \qquad (3.32)$$

Согласно цепочке равновесий содержание $H_2CO_3$ определяется концентрацией растворенного $CO_2$, которая по закону Генри пропорциональна парциальному давлению $CO_2$ в газовой фазе: $[CO_2]_р = K_г p(CO_2)$. В конечном счете оказывается, что $c(H_2CO_3)$ пропорциональна $p(CO_2)$, и выражение (3.32) принимает вид

$$pH = 6{,}36 + \lg c(NaHCO_3) - \lg p(CO_2), \qquad (3.33)$$

где 6,36 — отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации угольной кислоты $pK_a(H_2CO_3)$ с поправкой на

константу Генри; $p(CO_2)$ — парциальное давление $CO_2$ в альвеолах легких.

Водородкарбонатная буферная система действует как эффективный физиологический буферный раствор вблизи pH 7,4.

При поступлении в кровь кислот — доноров $H^+$ равновесие *3* в цепочке по принципу Ле Шателье смещается влево в результате того, что ионы $HCO_3^-$ связывают ионы $H^+$ в молекулы $H_2CO_3$. При этом концентрация $H_2CO_3$ повышается, а концентрация ионов $HCO_3^-$ соответственно понижается. Повышение концентрации $H_2CO_3$, в свою очередь, приводит к смещению равновесия *2* влево (принцип Ле Шателье). Это вызывает распад $H_2CO_3$ и увеличение концентрации $CO_2$, растворенного в плазме. В результате смещается равновесие *1* влево и повышается давление $CO_2$ в легких. Избыток $CO_2$ выводится из организма.

При поступлении в кровь оснований — акцепторов $H^+$ сдвиг равновесий в цепочке происходит в обратной последовательности.

В результате описанных процессов водородкарбонатная система крови быстро приходит в равновесие с $CO_2$ в альвеолах и эффективно обеспечивает поддержание постоянства pH плазмы крови.

Вследствие того, что концентрация $NaHCO_3$ в крови значительно превышает концентрацию $H_2CO_3$, буферная емкость этой системы будет значительно выше по кислоте. Иначе говоря, водородкарбонатная буферная система особенно эффективно компенсирует действие веществ, увеличивающих кислотность крови. К числу таких веществ прежде всего относят молочную кислоту HLac, избыток которой образуется в результате интенсивной физической нагрузки. Этот избыток нейтрализуется в следующей цепочке реакций:

$$NaHCO_3 + HLac \rightleftarrows NaLac + H_2CO_3 \rightleftarrows H_2O + CO_2\ (р) \rightleftarrows CO_2\ (г)$$

Таким образом эффективно поддерживается нормальное значение pH крови при слабо выраженном сдвиге pH, обусловленным ацидозом.

В замкнутых помещениях часто испытывают удушье — нехватку кислорода, учащение дыхания. Однако удушье связано не столько с недостатком кислорода, сколько с избытком $CO_2$.

Избыток $CO_2$ в атмосфере согласно закону Генри приводит к дополнительному растворению $CO_2$ в крови. А это в соответствии с уравнением (3.33) приводит к понижению pH крови:

$$pH = 6{,}36 + \lg\frac{c(NaHCO_3)}{c(H_2CO_3)} =$$
$$= 6{,}36 + \lg c(NaHCO_3) - \lg p(CO_2) < 7{,}4,$$

т. е. к ацидозу.

Водородкарбонатная буферная система наиболее «быстро» отзывается на изменение pH крови. Ее буферная емкость по

кислоте составляет $B_к = 40$ ммоль/л плазмы крови, а буферная емкость по щелочи значительно меньше и равна примерно $B_щ = 1—2$ ммоль/л плазмы крови.

**Фосфатная буферная система** $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ состоит из слабой кислоты $H_2PO_4^-$ и сопряженного основания $HPO_4^{2-}$. В основе ее действия лежит кислотно-основное равновесие:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

Фосфатная буферная система способна сопротивляться изменению pH в интервале 6,2—8,2, т. е. обеспечивает значительную долю буферной емкости крови.

Из уравнения (3.27) Гендерсона — Гассельбаха для этой буферной системы следует, что в норме при pH 7,4 отношение концентраций соли ($HPO_4^{2-}$) и кислоты ($H_2PO_4^-$) примерно составляет 1,6. Это следует из равенства

$$pH = 7{,}4 = 7{,}2 + \lg\frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)}, \text{ где } 7{,}2 = pK_a(H_2PO_4^-).$$

Отсюда

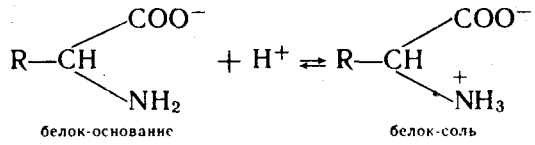
$$\lg\frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = 7{,}4 - 7{,}2 = 0{,}2 \text{ и } \frac{c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^-)} = 1{,}6.$$

Фосфатная буферная система имеет более высокую емкость по кислоте, чем по щелочи. Поэтому она эффективно нейтрализует кислые метаболиты, поступающие в кровь, например молочную кислоту HLac:

$$HPO_4^{2-} + HLac \rightleftarrows H_2PO_4^- + Lac^-$$

Однако различия буферной емкости данной системы по кислоте и щелочи не столь велики, как у водородкарбонатной: $B_к = 1—2$ ммоль/л; $B_щ = 0{,}5$ ммоль/л. Поэтому фосфатная система участвует в нейтрализации как кислых, так и основных продуктов метаболизма. В связи с малым содержанием фосфатов в плазме крови она менее мощная, чем водородкарбонатная буферная система.

**Белковая буферная система** состоит из «белка-основания» и «белка-соли». Соответствующее кислотно-основное равновесие




белок-основание белок-соль

в средах, близких к нейтральным, смещено влево и «белок-основание» преобладает.

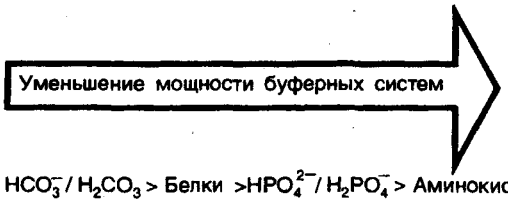
Основную часть белков плазмы крови (~ 90 %) составляют альбумины и глобулины. Изоэлектрические токи этих белков (число катионных и анионных групп одинаково, заряд молекулы белка равен нулю) лежат в слабокислой среде при pH 4,9—6,3,

поэтому в физиологических условиях при pH 7,4 белки находятся преимущественно в формах «белок-основание» и «белок-соль».

Буферная емкость, определяемая белками плазмы, зависит от концентрации белков, их вторичной и третичной структуры и числа свободных протон-акцепторных групп. Эта система может нейтрализовать как кислые, так и основные продукты. Однако вследствие преобладания формы «белок-основание» ее буферная емкость значительно выше по кислоте и составляет для альбуминов $B_к = 10$ ммоль/л, а для глобулинов $B_к = 3$ ммоль/л.

Буферная емкость свободных аминокислот плазмы крови незначительна как по кислоте, так и по щелочи. Это связано с тем, что почти все аминокислоты имеют значения $pK_a$, очень далекие от $pK_a = 7$. Поэтому при физиологическом значении pH их мощность мала. Практически только одна аминокислота — гистидин ($pK_a = 6{,}0$) обладает значительным буферным действием при значениях pH, близких к pH плазмы крови.

Таким образом, мощность буферных систем плазмы крови уменьшается в направлении




$HCO_3^-/H_2CO_3$ > Белки > $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$ > Аминокислоты

**Эритроциты.** Во внутренней среде эритроцитов в норме поддерживается постоянное pH, равное 7,25. Здесь также действуют водородкарбонатная и фосфатная буферная системы. Однако их мощность отличается от таковой в плазме крови. Кроме того, в эритроцитах белковая система гемоглобин — оксигемоглобин играет важную роль как в процессе дыхания (транспортная функция по переносу кислорода к тканям и органам и удалению из них метаболической $CO_2$), так и в поддержании постоянства pH внутри эритроцитов, а в результате и в крови в целом. Необходимо отметить, что эта буферная система в эритроцитах тесно связана с водородкарбонатной системой.

Так как pH внутри эритроцитов равен 7,25, то соотношение концентраций соли ($HCO_3^-$) и кислоты ($H_2CO_3$) здесь несколько меньше, чем в плазме крови. Действительно, из уравнения Гендерсона — Гассельбаха для буферных систем I типа следует

$$7{,}25 = 6{,}4 + \lg c(HCO_3^-)/c(H_2CO_3),$$

откуда

$$\lg c(HCO_3^-)/c(H_2CO_3) = 0{,}85$$

и отношение концентраций равно

$$c(HCO_3^-)/c(H_2CO_3) = 7/1.$$

Хотя буферная емкость этой системы по кислоте внутри эритроцитов несколько меньше, чем в плазме, она эффективно поддерживает постоянство pH.

Фосфатная буферная система играет в клетках крови гораздо более важную роль, чем в плазме крови. Прежде всего это связано с большим содержанием в эритроцитах неорганических фосфатов. Кроме того, большое значение в поддерживании постоянства pH имеют эфиры фосфорных кислот, главным образом фосфолипиды, составляющие основу мембран эритроцитов.

Фосфолипиды являются относительно слабыми кислотами. Значения $pK_a$ диссоциации фосфатных групп находятся в пределах от 6,8 до 7,2. Поэтому при физиологическом pH 7,25 фосфолипиды мембран эритроцитов находятся как в виде неионизированных, так и ионизированных форм. Иначе говоря, в виде слабой кислоты и ее соли. При этом соотношение концентраций соли и слабой кислоты составляет примерно (1,5—4) : 1. Следовательно, сама мембрана эритроцитов обладает буферным действием, поддерживая постоянство pH внутренней среды эритроцитов.

Таким образом, в поддержании постоянства кислотно-щелочного равновесия в крови участвует ряд буферных систем, обеспечивающих кислотно-основной гомеостаз в организме.

### 3.7. Реакции нейтрализации

**Реакциями нейтрализации называются обменные реакции взаимодействия кислот и оснований, в результате которых образуются соль и вода.**

Рассмотрим различные типы реакций нейтрализации.

**1. Нейтрализация сильного основания сильной кислотой.** Например,

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O; \quad \Delta G^\circ = -80 \text{ кДж/моль}.$$

Молекулярно-ионное уравнение такой реакции

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

и отрицательное значение энергии Гиббса $\Delta G^\circ$ показывает, что равновесие практически полностью смещено в сторону образования воды.

Наиболее общим случаем реакций нейтрализации является взаимодействие кислот и оснований, различающихся по силе (степени диссоциации). Эти реакции не доходят до конца вследствие протекания обратной реакции гидролиза соли.

**2. Нейтрализация слабой кислоты сильным основанием.** Например,

$$HCN + KOH \rightleftarrows KCN + H_2O$$

или в молекулярно-ионном виде:

$$HCN + OH^- \rightleftarrows CN^- + H_2O$$

В данном случае реакция нейтрализации обратима.

Обратима и реакция нейтрализации слабого основания сильной кислотой:

$$HCl + NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4Cl + H_2O$$

или в молекулярно-ионном виде:

$$H^+ + NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

а также — слабого основания слабой кислотой:

$$CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows CH_3COONH_4 + H_2O$$

или в молекулярно-ионном виде:

$$CH_3COOH + NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O$$

В данных системах равновесие сильно смещено вправо, так как вода ($K_д = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$) значительно более слабый электролит, чем синильная кислота ($K_a = 4{,}9 \cdot 10^{-10}$), аммиак ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) и уксусная кислота ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

Реакции нейтрализации лежат в основе метода нейтрализации. Этот метод используют в клинических лабораториях для определения кислотности желудочного сока, буферной емкости плазмы крови. В фармации его применяют для количественного анализа неорганических кислот — соляной, серной, борной и органических кислот — уксусной, бензойной, винной, лимонной, салициловой. В биофармацевтических исследованиях методом нейтрализации определяют $pK_a$ кислот и $pK_b$ оснований, так как по значению этих величин можно прогнозировать способность лекарственных препаратов проходить через биологические мембраны.

Применяют кислотно-основное титрование для определения $pK_a$ аминокислот и $pK_a$ диссоциирующих групп, входящих в белки. По кривым титрования белков, полученным при двух различных температурах, можно определить число карбоксильных, имидазольных и других групп. Титрование аминокислот и белков дает возможность определить их изоэлектрические точки.

### 3.8. Реакции гидролиза

В общем случае под гидролизом понимают реакции разложения вещества водой (от греч. hydor — вода + lysis — разрушение).

Гидролиз — частный случай сольволиза — взаимодействия растворенного вещества и растворителя.

Гидролизу могут подвергаться химические соединения различных классов: белки, жиры, углеводы, эфиры, соли и т. д. В неорганической химии чаще всего встречаются с гидролизом солей:

**гидролизом соли называют взаимодействие соли с молекулами воды, приводящее к образованию малодиссоциированных соединений.**

С точки зрения протолитической теории кислот и оснований гидролиз представляет собой частный случай обратимого КО-равновесия. Процесс гидролиза заключается в переходе протона от молекулы воды к данному иону ($CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$) или от данного иона ($NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$), в том числе от гидратированного катиона металла [$(Fe...OH_2)^{3+} + HOH \rightleftarrows (Fe(OH)^{2+} + H_3O^+)$] к молекуле воды.

В зависимости от природы соли вода выступает либо как кислота, либо как основание, а соль является соответственно сопряженным основанием или сопряженной кислотой.

Например, при гидролизе $Na_2CO_3$:

$$\underset{\text{основание 1}}{CO_3^{2-}} + \underset{\text{кислота 2}}{HOH} \rightleftarrows \underset{\text{кислота 1}}{HCO_3^-} + \underset{\text{основание 2}}{OH^-}$$

процесс заключается в переходе протона от $H_2O$ (кислота 2) к $CO_3^{2-}$ (сопряженное основание 1).

При гидролизе $NH_4Cl$:

$$\underset{\text{кислота 1}}{NH_4^+} + \underset{\text{основание 2}}{HOH} \rightleftarrows \underset{\text{основание 1}}{NH_3} + \underset{\text{кислота 2}}{H_3O^+}$$

протон переходит от $NH_4^+$ (кислота 1) к $H_2O$ (основание 2).

Возможны четыре варианта гидролиза в зависимости от типа соли.

**1. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием**. Например,

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCl$$

или

$$NH_4^+ + HOH \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+ \quad (pH<7)$$

**2. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой**. Например,

$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

или

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + OH^- \quad (pH > 7)$$

Из примеров видно, что реакция среды в результате гидролиза определяется тем продуктом, который является более сильным электролитом.

**3. Соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием.** Например, аммоний цианид гидролизуется по реакции

$$NH_4CN + HOH \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCN$$

или

$$NH_4^+ + CN^- + HOH \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCN$$

Сравнение констант диссоциации кислоты [$K_a(HCN) = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$] и основания [$K_b(NH_3 \cdot H_2O) = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$] позволяет сделать вывод, что при гидролизе этой соли будет щелочная реакция (pH > 7), так как $K_a(HCN) < K_b(NH_3 \cdot H_2O)$.

**4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием.** Например, NaCl, $KNO_3$ гидролизу не подвергаются. Это связано с тем, что ионы таких солей не образуют с ионами воды малодиссоциированные соединения. В этом случае равновесие диссоциации воды в присутствии соли почти не нарушается, и растворы практически нейтральны (pH ≈ 7).

Механизм гидролиза солей заключается в поляризационном взаимодействии ионов соли с их гидратной оболочкой. Чем сильнее это взаимодействие, тем интенсивнее протекает гидролиз.

Все рассмотренные случаи гидролиза касались солей, образованных однокислотными основаниями и одноосновными кислотами. Соли многоосновных кислот и многокислотных оснований гидролизуются ступенчато, образуя при этом кислые и основные соли.

Например, соли $Na_2CO_3$, $K_3PO_4$ гидролизуются ступенчато, образуя кислые соли.

Соли $AlCl_3$, $Cu(NO_3)_2$, $CrCl_3$ гидролизуются ступенчато с образованием на промежуточных стадиях основных солей.

Количественно гидролиз как КО-равновесие характеризуется степенью гидролиза $\alpha_г$ и константой гидролиза $K_г$.

**Степень гидролиза измеряется отношением количества гидролизованного вещества к общему количеству растворенного вещества:**

$$\alpha_г = n_г / n_о,$$

где $n_г$ — количество гидролизованной соли, моль; $n_о$ — общее количество растворенной соли, моль.

Степень гидролиза выражают в долях единицы или в процентах. В растворах умеренной концентрации при комнатной температуре степень гидролиза большинства солей невелика. Так, для 0,1 моль/л $Na_2CO_3$ при 298 К $\alpha_г = 2{,}7$ %, а для 0,1 моль/л NaCN — 1,5 %.

Степень гидролиза зависит от природы соли, ее концентрации и температуры. Согласно закону действующих масс степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора. Так, при концентрации $Na_2CO_3$ 0,001 моль/л степень гидролиза составляет 34 %. Рост степени гидролиза натрия карбоната с разбавлением раствора (в соответствии с принципом Ле Шателье) иллюстрирует рис. 3.5.

Качественно влияние температуры на степень гидролиза можно прогнозировать на основе принципа Ле Шателье. Так как реакция нейтрализации экзотермична ($\Delta H^\circ = -56{,}5$ кДж/моль), то противоположный ей процесс гидролиза

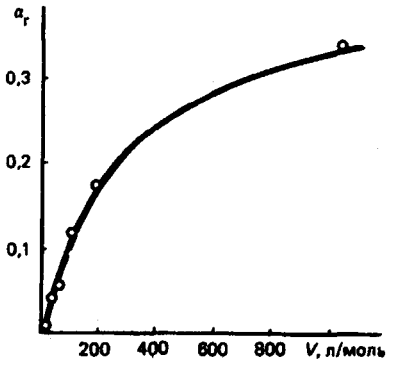



Рис. 3.5. Зависимость степени гидролиза $Na_2CO_3$ от разбавления при 293 К

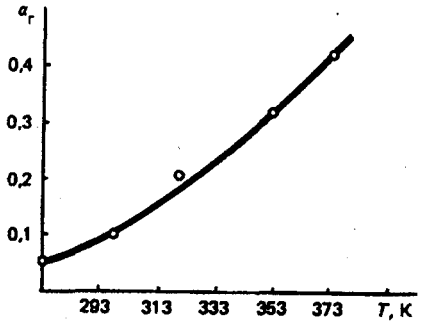



Рис. 3.6. Зависимость степени гидролиза $CrCl_3$ от температуры

является эндотермическим. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье с повышением температуры степень гидролиза растет. Зависимость степени гидролиза $CrCl_3$ от температуры приведена на рис. 3.6.

Влияние природы соли на степень гидролиза легко прогнозировать на основе выражения для константы гидролиза.

Закон действующих масс позволяет рассмотреть в общем виде КО-равновесия, установившиеся в системе при гидролизе солей разных типов.

1. **Соль KtAn, где Kt — катион, An — анион, образована сильной кислотой HAn и слабым основанием KtOH ($NH_4Cl$, $NH_4NO_3$ и т. д.).** Соли такого типа гидролизуются по катиону:

$$Kt^+ + H_2O \rightleftarrows KtOH + H^+$$

В соответствии с законом действующих масс константа этого равновесия равна:

$$K_c = \frac{[KtOH]\,[H^+]}{[Kt^+]\,[H_2O]}. \qquad (3.34)$$

Здесь и далее делается допущение, что коэффициенты активности ионов равны единице.

Концентрация недиссоциированных молекул воды в разбавленных растворах практически постоянна при $T = \text{const}$, произведение $K_c\,[H_2O]$ поэтому также будет величиной постоянной. Эта величина обозначается $K_г$ и называется *константой гидролиза*. Тогда

$$K_c\,[H_2O] = \frac{[KtOH]\,[H^+]}{[Kt^+]} = K_г. \qquad (3.35)$$

Умножая числитель и знаменатель уравнения (3.35) на

$[OH^-]$, с учетом, что $[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O}$, $\frac{[Kt^+]\,[OH^-]}{[KtOH]} = K_b$, получают

$$K_r = \frac{[KtOH]\,[H^+]}{[Kt^+]} = \frac{[KtOH]\,[H^+]\,[OH^-]}{[Kt^+]\,[OH^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}, \qquad (3.36)$$

где $K_{H_2O}$ — ионное произведение воды, а $K_b$ — константа диссоциации основания KtOH.

На основе уравнения (3.36) можно прогнозировать, что чем слабее основание, образующее соль, т. е. чем меньше его константа диссоциации $K_b$, тем больше константа гидролиза соли $K_r$ и тем сильнее гидролизуется соль.

Из уравнения (3.36) легко вывести расчетные формулы для определения концентрации водород-ионов и pH в растворах таких солей:

$$[H^+] = \sqrt{K_r c_0} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} c_0}{K_b}},$$

$$pH = {}^1/_2\,(pK_{H_2O} - pK_b - \lg c_0),$$

$$pH = {}^1/_2\,(pK_a - \lg c_0),$$

где $c_0$ — исходная концентрация соли KtAn, моль/л; $K_r$ — константа гидролиза соли KtAn; $K_b$ — константа диссоциации слабого основания KtOH; $K_a$ — константа диссоциации кислоты, сопряженной этому основанию.

По аналогии с законом разведения Оствальда (3.6) степень гидролиза $\alpha_r$ солей этого типа равна:

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{c_0}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b c_0}}. \qquad (3.37)$$

**2. Соль KtAn, образованная слабой кислотой HA и сильным основанием KtOH ($CH_3COONa$, NaCN и т. д.).** Для этого типа солей расчетные формулы для константы гидролиза $K_r$ концентрации водород-ионов, pH и степени гидролиза имеют следующий вид:

$$K_r = K_{H_2O}/K_a,$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{c_0}},$$

$$pH = {}^1/_2\,(pK_{H_2O} + pK_a + \lg c_0),$$

$$\alpha_r = \sqrt{\frac{K_r}{c_0}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a c_0}}, \qquad (3.38)$$

где $K_a$ — константа диссоциации слабой кислоты HA (остальные обозначения те же, что и для солей 1-го типа).

**3. Соль KtAn образована слабой кислотой HA и слабым основанием KtOH ($CH_3COONH_4$, $NH_4CN$ и т. д.).** Соответствующие расчетные формулы для солей этого типа имеют следующий вид:

$$K_г = \frac{K_{H_2O}}{K_a K_b},$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{K_b}},$$

$$pH = {}^1/_2 (pK_{H_2O} + pK_a - pK_b),$$

$$\alpha_г = \sqrt{K_г} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a K_b}}, \qquad (3.39)$$

где $K_a$ и $K_b$ соответственно константы диссоциации слабой кислоты HA и слабого основания KtOH.

Уравнения (3.37) и (3.38) количественно выражают зависимость гидролиза от разных факторов. Эти уравнения показывают, что чем слабее кислота и основание, образующие соль (чем меньше $K_a$ и $K_b$), тем больше степень ее гидролиза, а также, что степень гидролиза возрастает при разбавлении раствора.

В связи с тем, что при увеличении температуры $K_{H_2O}$ возрастает в большей степени, чем $K_a$ и $K_b$, на основе уравнений (3.37), (3.38) и (3.39) можно прогнозировать, что степень гидролиза растет с температурой.

Следует отметить, что согласно выражению (3.39) в разбавленных растворах солей 3-го типа ($CH_3COONH_4$, $NH_4CN$) величина $\alpha_г$ практически не зависит от концентрации соли.

Необходимо иметь в виду, что приведенные выше формулы для расчета степени гидролиза и pH растворов солей приближенные и применимы только для слабо гидролизующихся солей.

В общем случае справедливы следующие закономерности.

1. Гидролиз соли должен усиливаться с повышением температуры и разбавлением раствора. Для ослабления гидролиза растворы следует хранить концентрированными при низких температурах.

2. При обратимом гидролизе в соответствии с принципом Ле Шателье процесс должен подавляться при подкислении (если эта соль образована сильной кислотой и слабым основанием, накапливаются ионы $H^+$) или при подщелачивании (если соль образована слабой кислотой и сильным основанием, накапливаются ионы $OH^-$).

3. Гидролиз солей, в результате которого образуются малорастворимые или газообразные продукты, удаляющиеся из сферы реакции (принцип смещения равновесия), необратим. Например, гидролиз $Pb(SO_4)_2$ протекает полностью вследствие образования осадка $PbO_2$:

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$$

Гидролиз характерен для многих классов неорганических и органических соединений. Гидролиз неорганических соединений важен для оценки их токсичности. Гидролиз органических

соединений применяют для получения ценных продуктов из древесины, жиров, эфиров и т. п., но особенно важную роль гидролиз играет в жизнедеятельности живых организмов.

### 3.9. Роль гидролиза биоорганических соединений в процессах жизнедеятельности

Роль гидролиза в биохимических процессах трудно переоценить. Прежде всего необходимо отметить ферментативный гидролиз, благодаря которому три основных компонента пищи — жиры, белки, углеводы — в желудочно-кишечном тракте расщепляются водой на более мелкие фрагменты. В общем виде гидролиз пищевых компонентов описывается уравнением

$$R_1—O—R_2 + H_2O \rightarrow R_1—OH + R_2—OH$$

где $R_1$, $R_2$ — фрагменты биоорганической молекулы, связанные через кислород.

Без этого процесса не было бы возможно усвоение пищевых продуктов, так как всасываться в кишечнике способны только относительно небольшие молекулы. Так, например, усвоение полисахаридов и дисахаридов становится возможным лишь после полного их гидролиза ферментами до моносахаридов. Точно так же белки и липиды гидролизуются до веществ, которые лишь потом могут усваиваться.

**Гидролиз АТФ.** Для роста и нормального функционирования всем животным необходима энергия. Человек получает энергию как за счет многостадийного процесса окисления пищи — белков, жиров и углеводов, так и за счет гидролиза некоторых сложных эфиров, амидов, пептидов и гликозидов. Однако главным источником энергии для многих биологических процессов — биосинтеза белка, ионного транспорта, сокращения мышц, электрической активности нервных клеток — является аденозинтрифосфат (АТФ).

АТФ принадлежит к бионеорганическим соединениям, так как состоит из органической части — аденозина и неорганической части — трех связанных в цепь фосфатных групп.

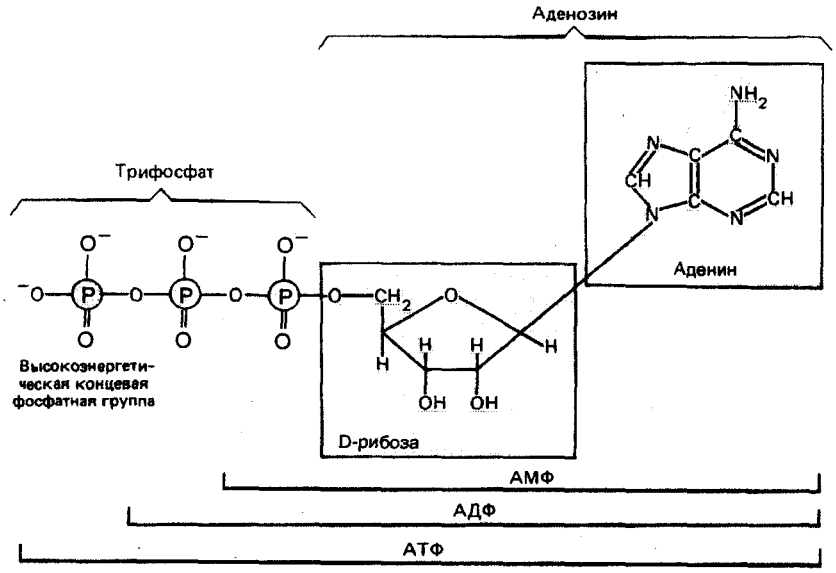
Энергия, необходимая для жизнедеятельности, высвобождается вследствие гидролиза АТФ. При $pH \geqslant 7{,}0$ АТФ существует в виде аниона $АТФ^{4-}$, так как все фосфатные группы при этом значении pH ионизированы.

Гидролиз АТФ записывают в виде кислотно-основного равновесия:

$$АТФ^{4-} + H_2O \rightleftarrows АДФ^{3-} + HPO_4^{2-} + H^+;$$
$$\Delta G^\circ = -30{,}5 \text{ кДж/моль}$$

где $АДФ^{3-}$ — анион аденозиндифосфата.

Реакция сопровождается убылью энергии Гиббса ($\Delta G^\circ =$




= —30,5 кДж/моль). Гидролиз может идти и дальше до образования аденозинмонофосфата (АМФ) и, наконец, до аденозина.

Освобождение значительной энергии при гидролизе дало основание ввести специальный термин для фосфорорганических веществ — макроэргические. В табл. 3.8 представлены значения стандартной энергии Гиббса гидролиза некоторых органических фосфатов. Из данных, приведенных в табл. 3.8, видно, что гидролиз одних фосфатов приводит к высвобождению несколько большей энергии, чем гидролиз АТФ, других — меньшей.

Почему же, несмотря на промежуточное положение АТФ по значению $\Delta G°$ среди других фосфорилированных соединений, это вещество является главной энергетической «валютой» для живых организмов? Оказывается, что именно такое значение $\Delta G°$ позволяет АТФ служить эффективным переносчиком фос-

Таблица 3.8. **Стандартные энергии Гиббса гидролиза бионеорганических соединений (при pH 7)**

| Соединение | $\Delta G°$, кДж/моль |
|---|---|
| *Фосфоенолпируват* | —61,9 |
| Ацетилфосфат | —43,1 |
| Креатининфосфат | —43,1 |
| Пирофосфат | —33,5 |
| Аденозинтрифосфат (АТФ) | —30,5 |
| Аденозиндифосфат (АДФ) | —30,5 |
| Глюкозо-1-фосфат | —20,9 |
| Аденозинмонофосфат (АМФ) | —14,2 |
| Глюкозо-6-фосфат | —13,8 |
| Глицеро-1-фосфат | — 9,2 |

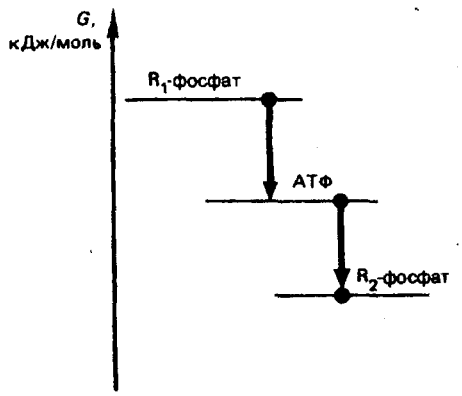



Рис. 3.7. Схематическая диаграмма превращения энергии Гиббса в клетке

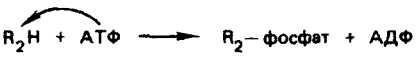
фатных групп от соединений, которые при гидролизе выделяют больше энергии, чем АТФ, к фосфорилированным соединениям, выделяющим меньше свободной энергии при гидролизе, чем АТФ.

Следовательно, АТФ функционирует в клетках как промежуточный продукт, переносящий энергию и сопрягающий реакции, сопровождающиеся выделением и потреблением энергии.

При расщеплении сложных органических соединений, например при окислении глюкозы — клеточного топлива, в клетках выделяется большое количество энергии. Значительная часть этой энергии запасается благодаря сопряженному синтезу АТФ и АДФ и неорганического фосфата (рис. 3.7). При участии специфичного фермента — фосфотрансферазы фасфатная группа от фосфорорганического соединения $R_1$-фосфат с более высокой, чем АТФ, энергией переносится через АДФ. Это приводит к образованию АТФ:

$$R_1\text{-фосфат} + \text{АДФ} \rightarrow R_1H + \text{АТФ}$$

АТФ, в свою очередь, под действием другого фермента переносит концевую фосфатную группу на молекулы органических соединений с меньшей энергией, чем АТФ, тем самым запасая в них энергию. При этом вновь образуется АДФ:




$R_1$-фосфат — фосфорорганическое соединение с более высокой энергией, чем АТФ; $R_2$-фосфат — фосфорорганическое соединение с более низкой энергией, чем АТФ.

В таких реакциях переноса фосфатных групп практически всегда посредником является АТФ, так как в клетках нет специфичных ферментов, способных сразу произвести перенос фосфатных групп от высокоэнергетических соединений к низкоэнергетическим.

Таким образом, промежуточное значение свободной энергии гидролиза АТФ очень важно для его биологической функции и делает это соединение незаменимым переносчиком энергии, обеспечивающим круговорот энергии в клетке.

## 3.10. Реакция осаждения и растворения

К обменным реакциям, протекающим в растворе электролитов, относятся реакции осаждения и растворения.

Реакции осаждения — это реакции, идущие с выпадением осадков.

**Пример 1.** При смешении растворов бария хлорида $BaCl_2$ и натрия сульфата $Na_2SO_4$ выпадает осадок бария сульфата $BaSO_4$:

$$BaCl_2\ (р) + Na_2SO_4\ (р) \rightarrow BaSO_4\ (т) + 2NaCl\ (р)$$

или в сокращенном ионном виде:

$$Ba^{2+}\ (р) + SO_4^{2-}\ (р) \rightarrow BaSO_4\ (т);\quad \Delta G^\circ = -60\ кДж/моль$$

Так как $BaSO_4$ выпадает в осадок и в обратной реакции практически не участвует, равновесие этого процесса сильно смещено вправо ($\Delta G^\circ = -60$ кДж/моль) и реакция идет до конца. Аналогично протекают в растворах электролитов и другие реакции осаждения.

Наоборот, реакции, сопровождающиеся растворением осадков, называются реакциями растворения.

**Пример 2.** При добавлении к кристаллическому магнию гидроксиду $Mg(OH)_2$ азотной кислоты происходит растворение осадка:

$$Mg(OH)_2\ (т) + 2HNO_3\ (р) \rightarrow Mg(NO_3)_2\ (р) + 2H_2O\ (ж)$$

или в сокращенном ионном виде:

$$Mg(OH)_2\ (т) + 2H^+\ (р) \rightarrow Mg^{2+}\ (р) + 2H_2O\ (ж);\quad \Delta G^\circ = -96\ кДж/моль.$$

Последнее связано с тем, что гидроксид-ионы прочнее связываются в малодиссоциированные молекулы воды, чем в $Mg(OH)_2$; $\Delta G^\circ$ для данного процесса равно $-96$ кДж/моль, т. е. равновесие реакции значительно смещено вправо.

Аналогично можно объяснить протекание других реакций, сопровождающихся растворением осадков.

**Константа (произведение) растворимости.** Широко используют системы, состоящие из осадка труднорастворимого электролита и насыщенного раствора над ним. В таких системах между насыщенным раствором и осадком устанавливается динамическое равновесие. Вследствие низкой растворимости концентрация труднорастворимого электролита в растворе очень мала, поэтому можно считать, что в растворе он полностью диссоциирован. Иначе говоря, динамическое равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой фазой вещества и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе AgCl имеет место равновесие:

$$AgCl\ (т) \rightleftarrows Ag^+\ (р) + Cl^-\ (р)$$

В соответствии с законом действующих масс константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]\ (т)}.$$

Концентрация твердой фазы AgCl, как величина постоянная, из выражения для константы равновесия исключается. Вслед-

ствие этого константа равновесия определяется только произведением концентраций ионов в растворе и называется константой или произведением растворимости $K_{пр}$:

$$K_{пр} = [Ag^+]\,[Cl^-].$$

В общем случае для электролита $Kt_nAn_m$ константа растворимости определяется стехиометрическим произведением концентраций ионов:

$$K_{пр} = [Kt^{m+}]^n\,[An^{n-}]^m.$$

Эта величина характеризует растворимость электролита при постоянной температуре в отсутствие посторонних веществ.

Постоянство $K_{пр}$ не означает постоянства концентраций отдельных ионов в растворе. Так, можно увеличить концентрацию ионов $Ag^+$ в насыщенном растворе AgCl, добавив, например, $AgNO_3$. При этом равновесие по принципу Ле Шателье сместится влево:

$$AgCl\ (т) \rightleftarrows Ag^+\ (р) + Cl^-\ (р)$$

что приведет к увеличению скорости осаждения ионов. Через некоторое время скорости растворения AgCl и осаждения ионов $Ag^+$ и $Cl^-$ сравняются. Вновь установившееся равновесие будет, как и прежде, характеризоваться величиной $K_{пр}$ (AgCl), но равновесные концентрации ионов $Ag^+$ и $Cl^-$ изменяются: $[Ag^+]$ будет больше, а $[Cl^-]$ меньше по сравнению с прежним состоянием равновесия. Дополнительное осаждение AgCl связано с тем, что при добавлении $AgNO_3$ произведение концентраций ионов стало больше константы растворимости: $c\,(Ag^+)\,c\,(Cl^-) > K_{пр}\,(AgCl)$.

Наоборот, если понизить концентрацию одного из ионов насыщенного раствора, связав, например, ион $Ag^+$ в малодиссоциируемый ион $[Ag(CN)_2]^-$, тогда равновесие

$$AgCl\ (т) \rightleftarrows Ag^+\ (р) + Cl^-\ (р)$$

сместится вправо в соответствии с принципом Ле Шателье, и осадок будет растворяться. Причиной растворения осадка AgCl является то, что при добавлении $CN^-$-иона произведение концентраций ионов стало меньше константы растворимости: $c\,(Ag^+)\,c\,(Cl^-) < K_{пр}\,(AgCl)$.

Таким образом, на основе $K_{пр}$ можно прогнозировать образование и растворение осадков электролитов на основе двух правил.

1. Электролит выпадает в осадок, когда стехиометрическое произведение концентраций его ионов в растворе больше константы растворимости:

$$c\,(Kt^{m+})^n c\,(An^{n-})^m > K_{пр}\,(Kt_nAn_m).$$

2. Осадок электролита растворяется, когда стехиометрическое

произведение концентраций составляющих его ионов в растворе становится меньше константы растворимости:

$$c(Kt^{m+})^n c(An^{n-})^m < K_{пр}(Kt_nAn_m).$$

Реакции осаждения лежат в основе метода осаждения, который широко применяют в количественном анализе фармацевтических препаратов. Метод осаждения используют также в клиническом анализе хлоридов в моче, желудочном соке, крови, в санитарно-гигиенической практике — при анализе питьевых вод.

Ученые, изучающие биологическую эволюцию, считают, что различная растворимость природных соединений элементов в воде оказала большое влияние на их содержание в живых организмах.

Между растворимостью соединений в воде и токсическим действием ионов ряда элементов имеется тесная взаимосвязь. Например, введение ионов $Al^{3+}$ в организм вследствие образования малорастворимого алюминия фосфата $AlPO_4$ приводит к рахиту.

## 3.11. Окислительно-восстановительные реакции

**Окислительно-восстановительными реакциями называют химические процессы, сопровождающиеся переносом электронов от одних молекул или ионов к другим.**

Например, при вытеснении меди из раствора $CuSO_4$ цинком

$$Zn\ (т) + CuSO_4\ (р) = ZnSO_4\ (р) + Cu\ (т)$$

электроны от цинка переходят к ионам меди:

$$Zn\ (т) + Cu^{2+}\ (р) = Zn^{2+}\ (р) + Cu\ (т)$$

При окислительно-восстановительных реакциях протекают два взаимосвязанных процесса: окисление и восстановление.

**Окислением называют процесс потери электронов.**
**Восстановлением — процесс присоединения электронов.**

Вещества, атомы или ионы которых отдают электроны, называют восстановителями Red (от лат. reductant — восстановитель). Вещества, атомы или ионы которых присоединяют электроны (или оттягивают к себе общую пару электронов), называют окислителями Ox (от лат. oxydant — окислитель).

В реакции цинка с $CuSO_4$ ионы $Cu^{2+}$ присоединяют электроны:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$$

Атомы цинка отдают электроны:

$$Zn^0 = Zn^{2+} + 2e^-$$

Соответственно $CuSO_4$ — окислитель, Zn — восстановитель.

**Степень окисления**. Одним из основных понятий неорганической химии является понятие о степени окисления (СО).

**Степенью окисления элемента в соединении называют формальный заряд атома элемента, вычисленный из предположения, что валентные электроны переходят к атомам с большей относительной электроотрицательностью (ОЭО) и все связи в молекуле соединения являются ионными.**

Степень окисления элемента Э указывают вверху над символом элемента со знаком «+» или «—» перед цифрой, например $\overset{+7}{Mn}$. Степень окисления ионов, реально существующих в растворе или кристаллах, совпадает с их зарядовым числом и обозначается аналогично со знаком «+» или «—» после цифры, например $Cl^-$, $Ca^{2+}$.

Применяют также метод Штока обозначения степени окисления римскими цифрами после символа элемента: Mn (VII), Fe (III)

Вопрос о знаке степени окисления атомов в молекуле решается на основании сопоставления электроотрицательностей связанных между собой атомов, которые образуют молекулу. При этом атом с меньшей электроотрицательностью имеет положительную степень окисления, а с большей электроотрицательностью — отрицательную.

Следует отметить, что нельзя отождествлять степень окисления с валентностью элемента. Валентность, определяемая как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, не может равняться нулю и не имеет знака «+» или «—». Степень окисления может иметь как положительные, так и отрицательные значения, а также принимать нулевое и даже дробное значение. Так, в молекуле $CO_2$ степень окисления С равна +4, а в молекуле $CH_4$ степень окисления С равна —4. Валентность же углерода и в том и в другом соединении равна 4.

Мало общего степени окисления элементов имеют и с определяемыми экспериментально истинными зарядами атомов в соединениях. Так, экспериментальные эффективные зарядовые числа атомов цинка и кислорода в кристалле ZnO равны $+^1/_2$ и $-^1/_2$, а формальные степени окисления этих элементов равны +2 и —2.

Несмотря на указанные выше недостатки, использование понятия степени окисления удобно при классификации химических соединений и составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций. Важность понятия «степень окисления» заключается, в частности, и в том, что номер группы периодической системы элементов равен высшей положительной степени окисления, которую могут проявлять элементы данной группы в соединениях (исключение составляют металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIIIБ-группы, металлы IБ-группы, а также кислород, фтор, бром).

При окислении элемента степень окисления увеличивается, иначе говоря, восстановитель при реакции повышает степень окисления:

$$\overset{+2}{Mn} = \overset{+7}{Mn} + 5e^-$$

Наоборот, при восстановлении элемента степень окисления понижается, т. е. при реакции окислитель уменьшает степень окисления:

$$\overset{+5}{Cl} + 6e^- = \overset{-1}{Cl}$$

Таким образом, можно дать и такую формулировку окислительно-восстановительным реакциям:

**окислительно-восстановительными реакциями называют реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.**

**Окислители и восстановители**. Для прогноза продуктов и направления окислительно-восстановительных реакций полезно помнить, что типичными окислителями являются простые вещества, атомы которых имеют большую ОЭО $> 3{,}0$ (элементы VIA- и VIIA-групп). Из них наиболее сильные окислители фтор (ОЭО $= 4{,}0$), кислород (ОЭО $= 3{,}0$), хлор (ОЭО $= 3{,}5$). К важным окислителям относятся $PbO_2$, $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $K_2CrO_4$, $HClO$, $HClO_3$, $KClO_4$, $NaBiO_3$, $H_2SO_4$ (конц.), $HNO_3$ (конц.), $Na_2O_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $KVO_3$, $KClO_3$, $H_2O_2$, $MnO_2$ и другие вещества, которые содержат атомы с высшей или высокой СО.

К типичным восстановителям относятся простые вещества, атомы которых имеют малую ОЭО $< 1{,}5$ (металлы IA- и IIA-групп и некоторые другие металлы). К важным восстановителям относятся $H_2S$, $NH_3$, $HI$, $KI$, $SnCl_2$, $FeSO_4$, $C$, $H_2$, $CO$, $H_2SO_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $CuCl$, $Na_2S_2O_3$ и другие вещества, которые содержат атомы с низкими СО.

Вещества, содержащие атомы в максимальной и минимальной степенях окисления, могут быть, соответственно, только окислителями, например $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $PbO_2$, $HClO_4$, или только восстановителями, например $NH_3$, $H_2S$, $HI$.

Вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, способны как повышать, так и понижать степень окисления, т. е. могут быть как восстановителями (при действии более активного, чем они, окислителя), так и окислителями (при действии более активного, чем они, восстановителя). Такие вещества проявляют окислительно-восстановительную двойственность.

**Пример 1**. Калий нитрит при взаимодействии с $KMnO_4$ выступает в качестве восстановителя:

$$5KNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

(атом азота повышает степень окисления от +3 до +5; $\overset{+3}{N} = \overset{+5}{N} + 2e^-$). То же соединение в реакции с KI выступает в качестве окислителя:

$$2KI + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2NO + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

(атом азота понижает степень окисления от +3 до +2: $\overset{+3}{N} + e^- = \overset{+2}{N}$).

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций можно применять два метода: метод электронного баланса и ионно-электронный метод (метод полуреакций). Более правильное представление об окислительно-восстановительных процессах в растворах дает ионно-электронный метод. С помощью этого метода прогнозируют изменения, которые претерпевают реально существующие в растворе ионы и молекулы.

Помимо прогнозирования продуктов реакции, ионные уравнения полуреакций необходимы для понимания окислительно-восстановительных процессов, протекающих при электролизе и в гальванических элементах. Этот метод отражает роль среды как участника процесса. И наконец, при использовании этого метода не обязательно заранее знать все образующиеся вещества, так как многие из них получаются при составлении уравнения окислительно-восстановительных реакций.

Следует иметь в виду, что хотя полуреакции отражают реальные процессы, идущие при окислительно-восстановительных реакциях, их нельзя отождествлять с реальными стадиями (механизмом) окислительно-восстановительных реакций.

На характер и направление окислительно-восстановительных реакций влияют многие факторы: природа реагирующих веществ, реакция среды, концентрация, температура, катализаторы.

Прогнозировать направление окислительно-восстановительных реакций и влияние различных факторов можно на основе 2-го начала термодинамики с помощью стандартных значений энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ_{\text{р-я}}$ и метода окислительно-восстановительных потенциалов.

Из курса термодинамики известно, что процесс протекает самопроизвольно в направлении уменьшения стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta G^\circ_{\text{р-я}}$ ($\Delta G^\circ_{\text{р-я}} < 0$) (2-е начало термодинамики). Поэтому для определения направления самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции необходимо по стандартным значениям $\Delta G^\circ$ образования реагентов окислительно-восстановительной реакции рассчитать $\Delta G^\circ_{\text{р-я}}$.

**Пример 2.** Прогнозировать направление самопроизвольного протекания процесса в системе при стандартных условиях:

$$2MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+ \rightleftarrows 2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O$$

Из табличных данных известно: $\Delta G^\circ_{MnO_4^-\,(\text{водн.})} = -447{,}2$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{H^+\,(\text{водн.})} = 0$, $\Delta G^\circ_{Mn^{2+}\,(\text{водн.})} = -228{,}0$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{Br^-\,(\text{водн.})} = -104{,}04$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{Br_2\,(\text{водн.})} = 3{,}93$ кДж/моль, $\Delta G^\circ_{H_2O\,(ж)} = -237{,}18$ кДж/моль.

В соответствии с уравнением Гесса для энергии Гиббса

$$\Delta G^\circ_{\text{р-я}} = (2\Delta G^\circ_{Mn^{2+}\,(\text{водн.})} + 5\Delta G^\circ_{Br_2\,(\text{водн.})} + 8\Delta G^\circ_{H_2O\,(ж)} - (2\Delta G^\circ_{MnO_4^-\,(\text{водн.})} + 10\Delta G^\circ_{Br^-\,(\text{водн.})}) = [2(-228{,}0) + 5(3{,}93) + 8(-237{,}18)] - [2(-447{,}2) + 10(-104{,}04)] = -339 \text{ кДж/моль}.$$

Поскольку $\Delta G^{\circ}_{р\text{-}я} < 0$, можно прогнозировать протекание реакции в прямом направлении.

Следует иметь в виду, что отрицательное значение $\Delta G^{\circ}_{р\text{-}я}$ не всегда приводит к однозначному решению о реальном протекании реакции в данном направлении, так как дополнительно необходимо учитывать кинетический фактор.

В любой окислительно-восстановительной реакции можно выделить две пары окислительно-восстановительных сопряженных веществ, каждое из которых представляет собой окисленную Ox и восстановленную Red формы данного элемента. Например, в реакции

$$\underset{Ox_1}{2Fe^{3+}} + \underset{Red_2}{Sn^{2+}} \rightleftarrows \underset{Red_1}{2Fe^{2+}} + \underset{Ox_2}{Sn^{4+}}$$

Первая пара состоит из окисленной формы $Fe^{3+}$ ($Ox_1$) и восстановительной формы $Fe^{2+}$ ($Red_1$), вторая окислительно-восстановительная пара состоит из окисленной формы $Sn^{4+}$ ($Ox_2$) и восстановленной формы $Sn^{2+}$ ($Red_2$).

Аналогично в виде двух пар окислительно-восстановительных сопряженных веществ можно представить ОВ-реакцию:

$$\underset{Red_1}{Zn^0} + \underset{Ox_2}{Cu^{2+}} \rightleftarrows \underset{Ox_1}{Zn^{2+}} + \underset{Red_2}{Cu^0}$$

В раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару Ox/Red, например $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$, можно погрузить инертный электрод (платиновый). Тогда на границе металл — раствор установится равновесие:

$$Ox + ze^- \rightleftarrows Red \quad (Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+})$$

Аналогичное равновесие возникает и при погружении металла в раствор, содержащий ионы этого металла, например цинка в раствор $ZnSO_4$:

$$Zn^0 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-.$$

В обоих случаях на границе металл — раствор возникает разность потенциалов, называемая окислительно-восстановительным (ОВ) или электродным потенциалом $\varphi_{Ox/Red}$ ($\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$, $\varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}$). (Подробно возникновение окислительно-восстановительных потенциалов разобрано в гл. 11.)

Чтобы окислительно-восстановительные потенциалы отдельных пар можно было сопоставлять, их определяют в стандартных состояниях (активности ионов в растворе окислительно-восстановительных пар равны единице). Полученные значения называют стандартными окислительно-восстановительными (электродными) потенциалами $\varphi^{\circ}_{Ox/Red}$. Значения окислительно-восстановитлеьных (электродных) потенциалов обычно определяют относительно стандартного водородного электрода, в котором имеет место равновесие:

$$H^+ (р) + e^- \rightleftarrows {}^1/_2H^0_2 \ (г)$$

при активности $a(H^+) = 1$ моль/л и давлении $p(H_2) = 101{,}3$ кПа. Потенциал этого электрода принято считать равным нулю ($\varphi^\circ_{H^+/H^0} = 0$).

В табл. 3.9 приведены значения стандартных ОВ-потенциалов $\varphi^\circ_{Ox/Red}$. При соединении любого из электродов со стандартным водородным протекает полуреакция, сооветствующая этому электроду (табл. 3.9). Положительный знак потенциала означает, что полуреакция самопроизвольно протекает в указанном направлении. Отрицательный знак — самопроизвольно протекает обратная реакция, т. е. данное вещество должно окисляться, а протоны восстанавливаться до газообразного $H_2$.

**Пример 3.** Для полуреакции $Cu^{2+}$ (р) $+ 2e^- \rightleftarrows Cu^0$ (т) окислительно-восстановительный потенциал $\varphi^\circ_{Cu^{2+}/Cu^0} = +0{,}34$ В. Следовательно, эта реакция в стандартных условиях протекает самопроизвольно — из раствора выделяется металлическая медь, а на водородном электроде окисляется водород: $^1/_2H^0_2$ (г) $\rightleftarrows H^+$ (р) $+ e^-$. В результате переноса электронов от водородного электрода к медному осуществляется суммарная реакция:

$$Cu^{2+}\ (р) + H_2\ (г) \rightarrow Cu^0\ (т) + 2H^+\ (р)$$

В общем случае стандартный ОВ-потенциал является количественной характеристикой как процесса восстановления, так и обратного ему процесса окисления.

Чем больше положительное значение $\varphi^\circ_{Ox/Red}$, тем сильнее окислитель, т. е. тем больше способность вещества присоединять электроны. Наоборот, чем меньше (более отрицателен) $\varphi^\circ_{Ox/Red}$, тем более сильным восстановителем является вещество и тем характернее для него окисленное состояние.

Другими словами, чем больше $\varphi^\circ_{Ox/Red}$ системы Ox/Red, тем более сильными окислительными свойствами окислитель Ox обладает. Например, $\varphi^\circ_{Ag^+/Ag^0} = +0{,}80$ В, а $\varphi^\circ_{Cu^{2+}/Cu^0} = +0{,}34$ В. Это означает, что ион $Ag^+$ более сильный окислитель, чем ион $Cu^{2+}$. И наоборот, чем отрицательнее стандартный окислительно-восстановительный потенциал $\varphi^\circ_{Ox/Red}$, тем более сильными восстановительными свойствами обладает восстановитель Red. Например, $\varphi^\circ_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0{,}76$ В, а $\varphi^\circ_{Ni^{2+}/Ni^0} = -0{,}23$ В, следовательно, $Zn^0$ — более сильный восстановитель, чем $Ni^0$.

**Разность стандартных потенциалов двух пар окислительно-восстановительных сопряженных веществ называют стандартной электродвижущей силой реакции**

$$E^\circ_{р\text{-}я} = \varphi^\circ_{Ox_1/Red_1} - \varphi^\circ_{Ox_2/Red_2},$$

где $Ox_1$ — окислитель, вступающий в реакцию, а $Ox_2$ — окислитель, образующийся в результате реакции.

Знак $E^\circ_{р\text{-}я}$ позволяет судить о возможности самопроизвольного протекания реакции. Исходя из 2-го начала термодинамики, связь между стандартной энергией Гиббса $\Delta G^\circ_{р\text{-}я}$ и стандартной электродвижущей силой реакции $E^\circ_{р\text{-}я}$ выражается уравнением Нернста:

$$\Delta G^\circ_{р\text{-}я} = -zFE^\circ_{р\text{-}я}, \qquad (3.40)$$

**Таблица 3.9. Стандартные окислительно-восстановительные (электродные) потенциалы при 298 К**

| Полуреакция (электродная) | $\varphi^\circ_{Ox/Red}$, В | Полуреакция (электродная) | $\varphi^\circ_{Ox/Red}$, В |
|---|---|---|---|
| $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ | 2,87 | $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ | 0,53 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1,78 | $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ | 0,40 |
| $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow$ $\rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ | 1,69 | $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ | 0,34 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ | 1,68 | $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$ | 0,27 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,51 | $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow H_2SO_3 + H_2O$ | 0,20 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1,46 | $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0$ | 0,00 |
| $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ | 1,44 | $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$ | —0,13 |
| $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$ | 1,36 | $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn^0$ | —0,14 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,33 | $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$ | —0,23 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ | 1,23 | $PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb^0 + SO_4^{2-}$ | —0,35 |
| $MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1,21 | $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co^0$ | —0,40 |
| $Br_2$(ж) $+ 2e^- \rightarrow 2Br^-$ | 1,09 | $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$ | —0,41 |
| $AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$ | 0,99 | $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$ | —0,41 |
| $NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$ | 0,96 | $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$ | —0,76 |
| $2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$ | 0,91 | $Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn^0$ | —1,03 |
| $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$ | 0,80 | $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$ | —1,71 |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg^0$ | 0,80 | $H_2 + 2e^- \rightarrow 2H^-$ | —2,23 |
| $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ | 0,77 | $Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg^0$ | —2,37 |
| $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ | 0,68 | $La^{3+} + 3e^- \rightarrow La^0$ | —2,37 |
| $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$ | 0,59 | $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$ | —2,71 |
| $MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ | 0,56 | $Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca^0$ | —2,76 |
| | | $Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba^0$ | —2,90 |
| | | $K^+ + e^- \rightarrow K^0$ | —2,92 |
| | | $Li^+ + e^- \rightarrow Li^0$ | —3,05 |

где $z$ — число электронов, передаваемых восстановителем в ходе окислительно-восстановительной реакции, в расчете на 1 моль вещества; $F$ — постоянная Фарадея, равная 96,5 кДж/В.

Очевидно, что $\Delta G^\circ_{р\text{-}я} < 0$, если $E^\circ_{р\text{-}я} > 0$, т. е. $\varphi^\circ_{Ox_1/Red_1} > \varphi^\circ_{Ox_2/Red_2}$. Таким образом, возможность самопроизвольного протекания реакции определяется положительным значением $E^\circ_{р\text{-}я}$.

Так как сильные окислители имеют более высокое значение $\varphi^\circ_{Ox/Red}$, чем слабые, окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно в направлении от сильного окислителя к слабому. В качестве окислителя выступает окислительно-восстановительная пара с большим значением $\varphi^\circ_{Ox/Red}$, а восстановителя — окислительно-восстановительная пара с меньшим значением $\varphi^\circ_{Ox/Red}$.

**Пример 4.** Прогнозировать возможность реакции окисления $FeSO_4$ церием (IV) сульфатом $Ce(SO_4)_2$.

По табл. 3.9 находят стандартные окислительно-восстановительные потенциалы полуреакций:

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}; \quad \varphi^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77 \text{ В}$$
$$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}; \quad \varphi^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1{,}44 \text{ В}$$

В качестве окислителя здесь выступает окислительно-восстановительная пара $Ce^{4+}/Ce^{3+}$, так как $\varphi^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = +1{,}44$ В для нее больше, чем для пары $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ($\varphi^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77$ В). Поэтому можно предсказать, что самопроизвольно будет протекать реакция восстановления сильного окисления $Ce^{4+}$ до слабого восстановителя $Ce^{3+}$ и окисления сильного восстановителя $Fe^{2+}$ до слабого окислителя $Fe^{3+}$ (в стандартных состояниях веществ):

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

Об этом же свидетельствует и положительное значение $E^\circ_{р\text{-}я}$.

$$E^\circ_{р\text{-}я} = \varphi^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - \varphi^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 1{,}44 - 0{,}77 = 0{,}67 \text{ В} > 0.$$

Согласно уравнению Нернста (3.40) энергия Гиббса реакции $\Delta G^\circ_{р\text{-}я} < 0$.

## 3.12. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов

Важными процессами в животных организмах являются реакции ферментативного окисления веществ — субстратов: углеводов, жиров, аминокислот. В результате этих процессов организмы получают большое количество энергии. Приблизительно 90 % всей потребности взрослого мужчины в энергии покрывается за счет энергии, вырабатываемой в тканях при окислении углеводов и жиров. Остальную часть энергии $\sim 10$ % дает окислительное расщепление аминокислот.

Биологическое окисление протекает по сложным механизмам при участии большого числа ферментов (см. биоокисление глюкозы, раздел 1.4). В митохондриях окисление происходит в результате переноса электронов от органических субстратов — интермедиатов на элементный кислород, который при этом восстанавливается до воды:

$$^1/_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

В качестве переносчиков электронов в дыхательную цепь митохондрий входят различные белки, содержащие разнообразные функциональные группы, которые предназначены для переноса электронов. По мере продвижения по цепи от одного интермедиата к другому электроны теряют свободную энергию. На каждую пару электронов, переданных по дыхательной цепи кислороду, синтезируются три молекулы АТФ. Свободная энергия, высвобождающаяся при переносе двух электронов на кислород, составляет 220 кДж/моль.

На синтез одной молекулы АТФ в стандартных условиях расходуется 30,5 кДж. Отсюда ясно, что довольно значительная часть свободной энергии, выделяющейся при переносе одной пары электронов, запасается в молекулах АТФ. Из этих данных становится понятной и роль многостадийной передачи электронов от исходного восстановителя к кислороду. Большая энергия (220 кДж), выделяемая при переносе одной пары электронов к кислороду, разбивается на ряд порций, соответствующих отдельным стадиям окисления. На трех таких стадиях количество выделяющейся энергии примерно соответствует энергии, необходимой для синтеза одной молекулы АТФ.

Окислительно-восстановительные реакции лежат в основе методов оксидиметрии, которые применяют в клиническом анализе для определения в крови ионов кальция, мочевой кислоты, ферментов каталазы и пероксидазы, сахара, а в санитарно-гигиеническом — для определения окисляемости воды, содержания «активного» хлора в хлорной извести, остаточного хлора в хозяйственно-питьевой воде.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

**1.** Что называется степенью диссоциации? Какие факторы влияют на степень диссоциации?

**2.** Что называется константой диссоциации? Напишите выражения констант диссоциации $H_2S$, $H_2CO_3$ по первой и второй ступеням.

**3.** Какая взаимосвязь существует между степенью и константой диссоциации слабых электролитов?

**4.** Предскажите изменение величин констант диссоциации в ряду: $H_2O$, $H_2S$, $H_2Se$, $H_2Te$.

**5.** В водный раствор аммиака добавлено некоторое количество кристаллического аммония хлорида. Как изменится концентрация водород-ионов в этом растворе?

**6.** Приведите примеры сильных электролитов. Почему для сильных электролитов применяют понятие «кажущаяся степень диссоциации»?

**7.** Приготовлен 0,1 моль/л раствор соляной кислоты. Почему при определении pH с помощью точного pH-метра наблюдается отклонение от pH 1? Объясните, отчего это происходит и в каком направлении наблюдается отклонение от pH 1.

**8.** Константа диссоциации азотистой кислоты равна $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вычислите степень диссоциации кислоты в растворе с $c(HNO_2) = 0{,}05$ моль/л.

**9.** Вычислите ионную силу 0,01 моляльного раствора соли $Na_3PO_4$.

**10.** Вычислите коэффициент активности иона $Ca^{2+}$ в воде, в 1 кг которой содержится 0,002 моль $CaCl_2$ и 0,003 моль $Ca(NO_3)_2$.

**11.** Что такое кислота и основание с точки зрения протонной теории Бренстеда?

**12.** Укажите сопряженную кислоту для следующих оснований: $H_2O$, $NH_3$, $HPO_4^{2-}$.

**13.** Укажите, какие вещества в указанной реакции играют роль льюисова основания и льюисовой кислоты:

$$HF\ (водн) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows H_3O^+\ (водн) + F^-\ (водн)$$

**14.** Концентрация ионов $[OH^-]$ в растворе равна $6{,}5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Вычислите pH этого раствора.

**15.** Вычислите pH раствора, полученного при растворении таблетки аскорбиновой кислоты массой 0,5 г в таком количестве воды, чтобы объем раствора достигал 0,4 л. ($K_a$ аскорбиновой кислоты равна $8{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

**16.** Каково соотношение между $K_a$ и $K_b$ для сопряженной кислотно-основной пары?

**17.** Содержание соляной кислоты в желудочном соке человека составляет 0,4—0,5 %. Рассчитайте примерную величину pH желудочного сока, приняв его плотность за 1 г/мл.

**18.** Вычислите $[H^+]$ для следующих растворов: а) моча, pH 6,0; б) слюна, pH 6,7; в) кровь, pH 7,4.

**19.** Что такое активная, потенциальная и общая кислотность? Приведите примеры.

**20.** При каких значениях pH желудочного сока имеет место пониженная кислотность?

**21.** Какие типы буферных систем известны?

**22.** Напишите математическое выражение уравнения Гендерсона—Гассельбаха.

**23.** От чего зависит pH буферной системы?

**24.** Вычислите концентрацию водород-ионов в буферном растворе, содержащем 0,01 моль/л уксусной кислоты и 0,1 моль/л натрия ацетата.

**25.** Что называется буферной емкостью системы? От чего зависит буферная емкость системы?

**26.** Рассчитайте емкость буферного раствора по кислоте, если при добавлении к 50 мл этого раствора 2 мл соляной кислоты с концентрацией 0,8 моль/л pH изменился от 7,3 до 7,0.

**27.** Разберите механизм действия водородкарбонатной, гемоглобиновой, белковой и фосфатной буферных систем. Какова их биологическая роль в обеспечении нормальной жизнедеятельности человека?

**28.** Дайте сравнительную характеристику мощности буферных систем крови.

**29.** Какие типы солей подвергаются гидролизу?

**30.** Какова реакция среды водных растворов следующих солей: $NH_4Cl$, $CH_3COONa$, $NH_4CN$?

**31.** Напишите по стадиям уравнения реакций гидролиза следующих солей: $FeCl_3$, $CuSO_4$. На основании чего можно утверждать, что последняя стадия реакции гидролиза этих солей не проходит?

**32.** Какая соль железа гидролизуется сильнее: $FeCl_2$ или $FeCl_3$ и почему?

**33.** От чего зависит константа гидролиза соли?

**34.** Почему при нагревании раствора $NaHCO_3$ среда из очень слабощелочной превращается в сильнощелочную?

**35.** Рассчитайте степень гидролиза натрия карбоната по первой ступени в растворе с концентрацией $c(Na_2CO_3) = 0{,}5$ моль/л.

**36.** Вычислите pH 0,1 моль/л раствора $CH_3COONa$, если $K_a(CH_3COOH) = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

**37.** Объясните причины, почему 1 %-ные растворы фосфатов $Na_3PO_4$, $Na_2HPO_4$, $NaH_2PO_4$ имеют различные значения pH: 12,1; 8,9 и 4,6.

**38.** Осадок какого соединения образуется при сливании водных растворов $CrCl_3$ и $Na_2S$? Напишите уравнение реакции.

**39.** Какую биологическую роль играют процессы гидролиза в жизнедеятельности человека?

**40.** Напишите уравнение гидролиза АТФ. Какова биологическая роль этого процесса в организме человека?

**41.** Каковы условия выпадения и растворения осадков?

**42.** Рассчитайте растворимость кальция фторида в воде (в г/л), $K(CaF_2) = 3{,}9 \cdot 10^{-11}$.

**43.** Будет ли выпадать осадок цинка сульфида при смешении 0,2 л раствора цинка сульфата с концентрацией 0,02 моль/л и 0,6 л раствора натрия сульфида с концентрацией 0,008 моль/л, $K_{пр}(ZnS) = 1{,}1 \cdot 10^{-21}$?

**44.** Напишите выражение для константы растворимости следующих соединений: AgCl, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$.

**45.** Допишите следующие реакции:

а) $Zn(OH)_2$ (т) $+ 2OH^-$ (р) $\rightarrow$

б) $Zn(OH)_2$ (т) $+ 2H^+$ (р) $\rightarrow$

Объясните растворение осадка $Zn(OH)_2$ в кислотах и щелочах.

**46.** Какие реакции называются окислительно-восстановительными?

**47.** Что такое окислитель и восстановитель?

**48.** Какие из перечисленных ниже частиц могут служить восстановителем: $Na^+$, $Cl^-$, $Cl_2$, $SO_4^{2-}$?

**49.** Дополните и уравняйте следующие реакции:

$$K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$
$$KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$$

**50.** Что является количественной характеристикой окислительно-восстановительной активности вещества?

**51.** Определите, будет ли следующий процесс протекать самопроизвольно при стандартных условиях:

$$O_2 \text{ (г)} + 4Cl^- \text{ (водн)} + 4H^+ \text{ (водн)} \rightarrow 2H_2O \text{ (ж)} + 2Cl_2 \text{ (г)}$$

если стандартные потенциалы восстановления полуреакций равны:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$; $\varphi^\circ = 1{,}12$ В

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$; $\varphi^\circ = 1{,}36$ В

**52.** Какие из ионов $Cl^-$, $Fe^{2+}$ и $F^-$ — могут окисляться ионом $MnO_4^-$ в кислой среде, если стандартные потенциалы восстановления полуреакций равны:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$; $\varphi^\circ = 1{,}49$ В

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$; $\varphi^\circ = 1{,}36$ В

$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$; $\varphi^\circ = 2{,}87$ В

$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$; $\varphi^\circ = 0{,}77$ В

**53.** Какова биологическая роль окислительно-восстановительных процессов в организме человека? Приведите примеры.

# Глава 4

# СТРОЕНИЕ АТОМОВ, ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

**Проработав эту главу, вы должны научиться:**

**на основе квантовой механики строить электронную оболочку атомов элементов и описывать строение атомов с помощью электронных формул, энергетических диаграмм и атомных орбиталей;**

**на основе строения атомов прогнозировать их свойства и формулировать периодический закон элементов Д. И. Менделеева;**

**характеризовать понятия «орбитальный радиус» $r_{ор}$, «энергия ионизации атома» $E_и$, «относительная электроотрицательность атома» ОЭО;**

**формулировать понятие химической связи и характеризовать ее прочность $E_c$, длину $r_c$, полярность $\mu_c$, валентный угол $\alpha_c$;**

**формулировать положения методов валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО) и на их основе строить молекулы различных соединений биогенных элементов;**

**прогнозировать отдельные физико-химические свойства биогенных соединений на основе их молекулярного строения;**

**на основе метода ВС строить молекулы бионеорганических комплексных соединений;**

**на основе закона действующих масс прогнозировать свойства бионеорганических комплексов.**

## 4.1. История развития представлений о строении атомов

Прогнозирование различных превращений на термодинамической основе не требует привлечения знаний о строении вещества. Для такого прогнозирования достаточно знать изменение соответствующей функции состояния в рассматриваемом процессе. Например, при постоянном давлении и температуре знак изменения энергии Гиббса дает возможность сказать, может произойти данное превращение в системе или нет, и какая работа при этом может совершиться. Но на вопрос, почему и как быстро протекает процесс, термодинамика не отвечает. Решение этого вопроса основано на знании законов атомно-молекулярного строения вещества, которые необходимы для того, чтобы предсказать биохимические процессы, протекающие в организме.

Наблюдаемые свойства разнообразных объектов окружающего мира определяются в конечном счете свойствами атомов — мельчайших частиц вещества. Эта идея была высказана еще учеными древности и до настоящего времени является одним из важнейших положений научного познания природы.

По мере накопления информации о свойствах объектов природы менялись представления о строении атомов. Вплоть до открытия радиоактивного распада А. Беккерелем в 1896 г. атомы считались неделимыми частицами вещества. Само слово «атом» переводится с греческого языка как «неделимый».

Развитие классической физики и химии завершилось в конце XIX в. открытием периодического закона элементов Д. И. Менделеева и законов электродинамики К. Максвелла. Эти законы были использованы в 1913 г. датским физиком Н. Бором для построения планетарной теории атома. Незадолго до этого (1911) английский физик Э. Резерфорд осуществил опыты, из которых сделал вывод, что атомы — мельчайшие планетарные системы. Согласно Э. Резерфорду, около 99,9 % массы атома сосредоточено в ядре — положительно заряженной частице. Вокруг ядра подобно планетам движутся электроны — легкие отрицательно заряженные частицы, составляющие менее 0,1 % массы атома. Заряд одного электрона равен $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл, а масса его $9{,}1 \cdot 10^{-31}$ кг. Ядро самого простого атома водорода — протон имеет массу $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг и положительный заряд $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Исследования Г. Мозли привели к выводу, что число протонов в ядре атома того или иного элемента равно номеру этого элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева. Позже было установлено, что ядра сложных атомов, кроме протонов, содержат электронейтральные частицы — нейтроны с массой $1{,}65 \cdot 10^{-27}$ кг. В целом атом электронейтрален. Поэтому число электронов в атоме равно числу протонов.

В соответствии с планетарной моделью атома электроны-спутники движутся по замкнутым траекториям вокруг ядра. На основе 2-го закона механики Ньютона и закона электростатики Кулона нетрудно рассчитать радиус орбит и энергию электронов на этих орбитах.

Чтобы согласовать результаты таких расчетов с опытными данными по излучению и поглощению света веществом, Н. Бор выдвинул ряд постулатов. Один из постулатов гласит, что электрон движется по круговым орбитам лишь строго заданного радиуса. При этом энергия электрона принимает строго определенные дискретные значения. Постулаты Н. Бора не являются следствием законов классической физики и, более того, противоречат этим законам. Хорошо известно, например, что искусственные спутники Земли запускаются по самым различным орбитам.

Еще одной трудностью планетарной модели атома является неустойчивость круговых орбит электронов. В соответствии с законами Максвелла электрон при движении по окружности должен постоянно терять энергию путем излучения электромагнитных волн. В результате движение электрона замедляется и, двигаясь по спирали, он должен упасть на ядро, т. е. планетарный атом не может существовать.

Для устранения противоречия Н. Бор выдвинул постулат о стационарных орбитах, при движении по которым электрон не излучает. Излучение происходит лишь при переходе со стационарной орбиты большего радиуса $r_2$ на орбиту меньшего радиуса $r_1$. При этом испускается квант излучения с энергией, рассчитываемой по формуле Планка:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu, \qquad (4.1)$$

где $E_1$, $E_2$ — энергия электрона на орбитах $r_1$ и $r_2$, Дж; $h$ — постоянная Планка, равная $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $\nu$ — частота излучения, $с^{-1}$.

Поглощение излучения происходит при обратном переходе с орбиты $r_1$ на $r_2$.

Планетарная модель атома объясняет многие наблюдаемые закономерности. Благодаря своей наглядности эта модель долгое время использовалась для объяснения явлений на атомно-молекулярном уровне. Но уже Н. Бору было ясно, что движение электронов в атоме подчиняется законам, отличающимся от законов классической механики. Отсюда противоречивость планетарной модели.

Новые законы движения электронов и других микрочастиц были открыты в 1926—1928 гг. Э. Шредингером (1887—1961), В. Гейзенбергом (1901—1976) и П. Дираком (1902—1984). Эти законы легли в основу одного из разделов современной физики — квантовой механики. Ученые исходили из *волновых свойств электрона*, обнаруженных с помощью опытов по интерференции электронных пучков.

Характерными свойствами электрона, как и любой материальной частицы, являются масса покоя, энергия и импульс. Это так называемые *корпускулярные свойства электрона*. Волну характеризуют длина, частота, интерференционные явления. Связь меж-

ду корпускулярными и волновыми свойствами электрона определяется *уравнением Де Бройля*:

$$\nu = h/(mv), \qquad (4.2)$$

где $\lambda$ — длина волны, м; $m$ — масса покоя электрона, кг; $v$ — скорость электрона, м·с$^{-1}$; $mv$ — импульс.

Представление об электронных волнах легло в основу квантовой механики. Различные виды волн были хорошо известны в классической физике: волны на воде и в твердых телах, звуковые волны, электромагнитные световые и радиоволны. Эти волны можно описать с помощью волнового уравнения

$$y = a\cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right), \qquad (4.3)$$

где $y$ — отклонение колеблющейся величины от равновесного значения; $a$ — амплитуда колебания; $t$ — время; $x$ — точка пространства, в которой наблюдают отклонение; $\nu$ — частоты волны; $\lambda$ — ее длина.

На рис. 4.1 изображена волна в некоторый момент времени $t$. С помощью уравнения (4.3) и графика (рис. 4.1) можно описать и электронные волны. Наглядной аналогией электронной волны является стоячая волна, возникающая, например, при колебаниях гитарной струны. Для таких волн характерно движение, при котором максимумы «+» и минимумы «—» отклонения чередуются. Колебания на середине расстояния между максимумом и минимумом в любой момент времени отсутствуют.

**Точки стоячей волны, в которых нет колебаний, называют узлами.**

Математическое описание стоячей волны можно получить из уравнения (4.3), приняв $t = 0$:

$$\varphi = a\cos\frac{2\pi x}{\lambda}, \qquad (4.4)$$

где $y = \varphi$ — отклонение в точке $x$, не зависящее от времени. В данном случае колебания происходят в одной плоскости $xy$. Поэтому отклонение зависит только от одной координаты $x$. Величину $\varphi$ называют *одномерной волновой функцией* и обозначают $\varphi(x)$.

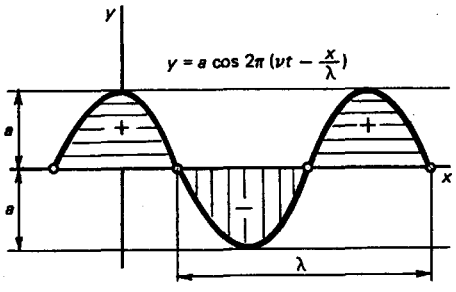



Рис. 4.1. График, изображающий волновую функцию $y = a\cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)$ в некоторый момент времени $t$

Электрон в атоме может двигаться в любых направлениях. Поэтому электронная волна описывается волновой функцией $\varphi(x, y, z)$ от трех координат: $x$, $y$, $z$.

В зависимости от вида волн квадрат волновой функции в уравнении (4.4) имеет различный физический смысл. Например, в звуковой волне $\varphi^2$ — плотность энергии упругого сжатия среды.

**Квадрат волновой функции $\varphi(x, y, z)^2$ для электрона в атоме определяет вероятность $\Delta P$ нахождения электрона в элементе объема $\Delta V$ околоядерного пространства:**

$$\Delta P = \varphi(x, y, z)^2 \Delta V^2. \quad (4.5)$$

Формула (4.5) иллюстрируется рис. 4.2.

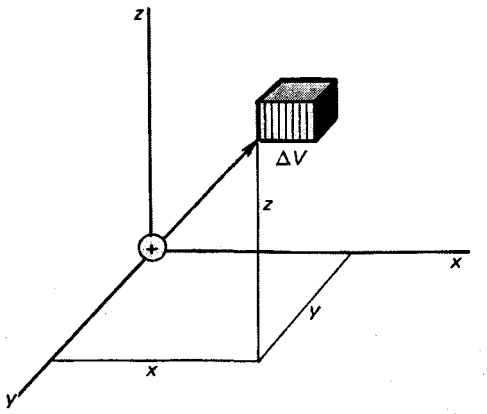



Рис. 4.2. Пространственные координаты $x$, $y$, $z$ элементарного объема пространства $\Delta V$ в окрестности ядра атома:
*а* — *s*-орбиталь; *б* — *p*-орбиталь

Э. Шредингер вывел дифференциальное уравнение, связывающее энергию электрона в атоме с волновой функцией. Решая уравнение Шредингера, можно получить энергетические уровни и соответствующие волновые функции, которые описывают согласно уравнению (4.5) движение электронов в атоме.

**Волновую функцию $\varphi(x, y, z)$, определяющую область наиболее вероятного нахождения и энергетический уровень электрона в атоме, называют атомной орбиталью (АО).**

Описание движения электронов с помощью волновых функций составляет содержание квантовой механики.

Атомные орбитали представляют собой математические функции $\varphi(x, y, z)$, по-разному зависящие от координат $x$, $y$, $z$. Такие функции удобно изображать графически с помощью соответствующей поверхности в форме сферы, песочных часов (гантели) и т. п. Эти изображения для краткости также называют атомными орбиталями. Но при этом следует помнить, что атомная орбиталь — математическая функция пространственных координат $x$, $y$, $z$.

## 4.2. Квантово-механическая модель атома

Изучение атомных орбиталей, рассчитанных с помощью уравнения Шредингера, показало, что характер движения электрона в атоме определяется четырьмя числами — $n$, $l$, $m$, $s$, получившими общее название *квантовых*.

**Главное квантовое число $n$.** Это число может принимать любые положительные целочисленные значения: $n = 1, 2, 3, \ldots$. Определяет орбитальный радиус $r_{op}$ и соответствующий главный энергетический уровень $E_n$.

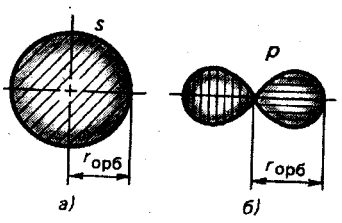



Рис. 4.3. Определение орбитального радиуса $r_{ор}$ для атомных орбиталей разной формы:

*а* — *s*-орбиталь; *б* — *p*-орбиталь

**Орбитальным радиусом $r_{ор}$ называют расстояние от ядра атома до наиболее удаленной точки поверхности, изображающей атомную орбиталь.**

Для сферической поверхности орбитальный радиус равен радиусу сферы. Для поверхности в виде песочных часов орбитальный радиус равен диаметру одной из составляющих сфер (рис. 4.3).

Главным энергетическим уровнем называют часть энергии атома, определяемой квантовым числом $n$. Из уравнения Шредингера следует, что для водородподобного атома эта энергия рассчитывается по формуле Ридберга

$$E_n = -\frac{\mathrm{Rd}}{n^2}, \qquad (4.6)$$

где $E_n$ — главный энергетический уровень, кДж/моль; Rd — постоянная Ридберга, равная для водорода 1300 кДж/моль.

Знак минус в формуле Ридберга означает, что энергия $E_n$ соответствует притяжению между электроном и ядром. Эта энергия определяется электростатическим взаимодействием и может быть рассчитана с помощью закона Кулона для двух зарядов ($+e$ и $-e$) на расстоянии, примерно равном орбитальному радиусу $r_{ор}$:

$$E_n = -K_Q\frac{Ze^2}{r_{ор}}, \qquad (4.7)$$

где $K_Q$ — коэффициент пропорциональности; $Ze$ — заряд ядра атома элемента с номером $Z$.

Поскольку $Z$ с точностью до постоянного множителя определяет заряд ядра и суммарный заряд электронов атома, эту величину называют *зарядовым числом атома.*

Приравняв правые части равенств (4.6) и (4.7), нетрудно получить соотношение между орбитальным радиусом и главным квантовым числом:

$$r_{ор} = r_Б n^2, \qquad (4.8)$$

где $r_Б = K_Q Ze^2/\mathrm{Rd}$ — коэффициент пропорциональности или радиус Бора, равный 53 пм.

Из уравнений (4.6) и (4.8) следует, что энергия притяжения между электроном и ядром уменьшается обратно пропорционально квадрату главного квантового числа $n^2$, а орбитальный радиус $r_{ор}$ увеличивается пропорционально этой величине (рис. 4.4). С увеличением числа $n$ электрон в среднем находится все дальше от ядра. При $n \to \infty$ энергия притяжения становится равной нулю, электрон отрывается от ядра. Происходит ионизация атома.

Таким образом, главные энергетические уровни $E_n$ атома можно определять экспериментально измерением минимальной энергии, необходимой для отрыва электрона от атома. Определяемая таким способом величина называется *энергией ионизации* $E_и$ атома. Это очень важная характеристика атома, от которой зависят его свойства, в частности электроотрицательность (см. ниже).

Поскольку абсолютное значение $|E_и| = E_n$, энергию ионизации можно рассчитать по формуле Ридберга (4.6) или по формуле (4.7). Из этих соотношений следует, что $E_и$ уменьшается с возрастанием главного квантового числа $n$ и орбитального радиуса $r_{ор}$.

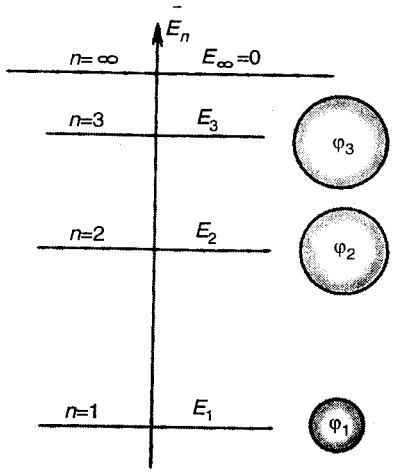



Рис. 4.4. Главные энергетические уровни $E_1$, $E_2$, $E_3$, ..., $E_n$ атома:
$\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$, ... — соответствующие волновые функции

Весьма существенно, что в соответствии с формулой Ридберга энергия электрона может принимать не любые, а лишь строго определенные дискретные значения $E_n$. Это явление называется *квантованием энергии*. В результате атом поглощает и излучает энергию порциями — квантами, частота которых определяется по формуле Планка (4.1).

Каждому уровню энергии $E_n$ соответствует характерная область пространства с орбитальным радиусом $r_n$. В этой области преимущественно движется электрон. Такое явление называется *квантованием пространства*. В отличие от теории Бора эти принципиально важные результаты в квантовой механике получают без каких-либо дополнительных постулатов решением уравнения Шредингера.

**Орбитальное квантовое число** $l$. Число $l$ может принимать целочисленные значения: $l = 0, 1, 2, ..., n-1$, т. е. максимальное значение $l$ не превышает $n-1$, где $n$ — главное квантовое число.

Величина $l$ определяет форму атомной орбитали и орбитальный подуровень энергии $E_{nl}$ главного энергетического уровня атома при данном $n$.

При $l = 0$ форма орбитали сферическая и называется *s-орбиталью*. При $l = 1$ орбиталь имеет форму песочных часов (гантели) и называется *p-орбиталью*. При $l = 2$ форма орбитали — четырехлопастная и называется *d-орбиталью* (рис. 4.5). У *p*-орбиталей имеется узел, а у *d*-орбиталей — узловые плоскости, где волновые функции равны нулю. Знаки лопастей чередуются.

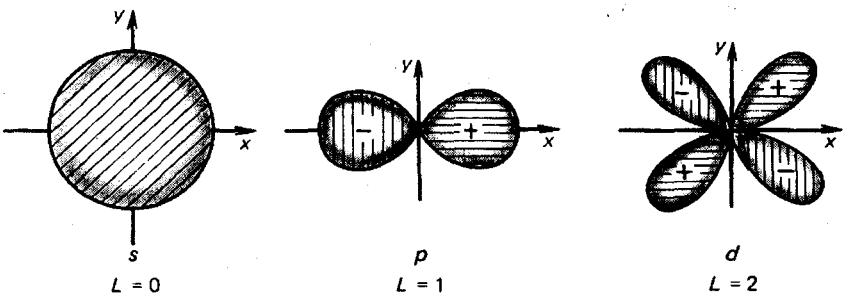



Рис. 4.5. Пространственная форма *s*-, *p*-, *d*-атомных орбиталей

При $n = 1$ имеется только одна $1s$-орбиталь и отсутствуют другие подуровни энергии и орбитали.

При $n = 2$ имеются $2s(l = 0)$- и $2p(l = 1)$-орбитали разной ориентации. Им соответствуют энергетические подуровни $E_{2s}$, $E_{2p}$.

При $n = 3$ имеются одна $3s(l = 0)$-, $3p(l = 1)$- и $3d(l = 3)$-орбитали разных ориентаций. Им соответствуют энергетические подуровни $E_{3s}$, $E_{3p}$, $E_{3d}$.

Размер атомных орбиталей разной формы возрастает с увеличением $n$.

**Магнитное квантовое число $m$.** Число $m$ принимает целочисленные значения: 0, ±1, ±2, ..., $\pm l$. Эти значения определяют ориентацию орбиталей в пространстве, их число на данном орбитальном подуровне $E_{nl}$ и магнитный энергетический подуровень $E_{nlm}$. На каждом орбитальном подуровне $E_{np}(l = 1)$ имеется три $np$-орбитали с ориентацией вдоль осей $x$, $y$, $z$. Например, при $n = 2$ подуровню $E_{21}(l = 1)$ соответствуют орбитали $2p_x(m = +1)$, $2p_y(m = -1)$ и $2p_z(m = 0)$ (рис. 4.6). При $n = 3$ подуровню

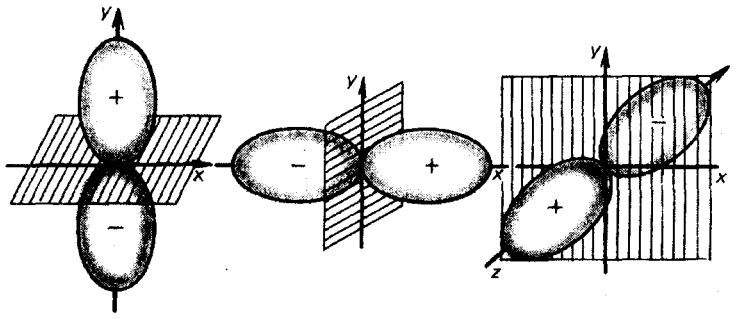



Рис. 4.6. Ориентация *p*-атомных орбиталей (форма — «песочные часы») при разных значениях магнитного квантового числа $m$

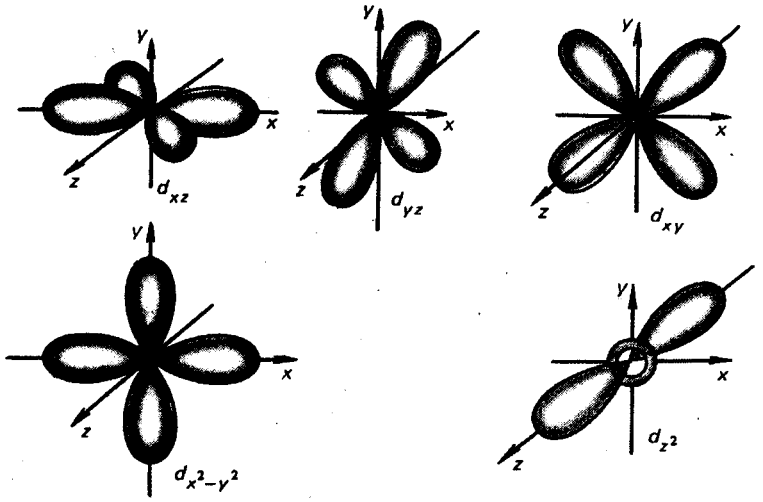



Рис. 4.7. Ориентация $d$-атомных орбиталей (форма — «скрещенные гантели») при разных значениях магнитного квантового числа

$E_{32}(l=2)$ отвечают пять орбиталей разных ориентаций (рис. 4.7).

**Спиновое квантовое число** $s$. Число $s$ принимает два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Характеризует собственное вращательное движение электрона. На каждой атомной орбитали двум значениям $s = \pm{}^1/_2$ отвечает вращение по часовой и против часовой стрелки. Соответственно имеются два спиновых подуровня энергии $E_{nlms}$.

Четыре квантовых числа $n$, $l$, $m$, и $s$ характеризуют различные типы пространственного квантования при движении одного электрона в атоме и определяют соответствующие квантовые энергетические уровни.

**Орбиталь $\varphi_{nlm}$ и соответствующий энергетический уровень $E_{nlm}$, определяемый четырьмя квантовыми числами $n$, $l$, $m$, $s$, называют квантовым состоянием электрона в атоме.**

## 4.3. Строение электронных оболочек атомов

Число электронов в атоме химического элемента определяется зарядом ядра $Ze$, где $Z$ — номер элемента (число протонов или зарядовое число атома), $e$ — заряд протона, равный по абсолютному значению заряду электрона. Рассмотренные выше квантовые числа точно характеризуют возможные состояния одного электрона в поле ядра. Это — квантовые состояния одноэлектронного иона.

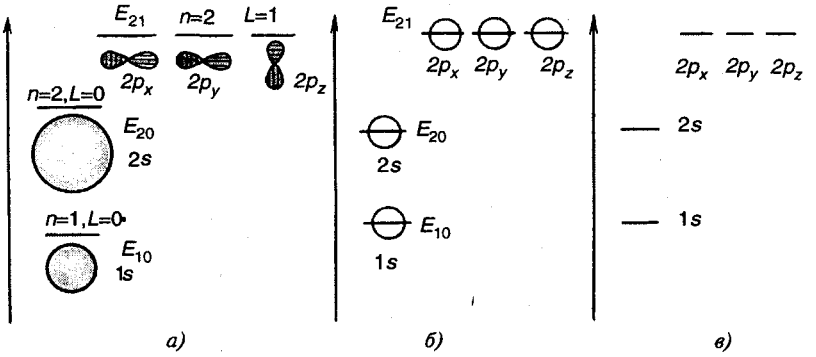



Рис. 4.8. Различные способы изображения квантовых состояний атома: *а* — энергетические уровни и АО соответствующей формы; *б* — энергетические уровни с упрощенным изображением АО в виде кругов (ячеек); *в* — энергетические уровни без кругов (ячеек)

Во всех атомах, кроме водорода, электроны взаимодействуют не только с ядром, но и друг с другом. С помощью уравнения Шредингера можно рассчитать волновые функции атомов с разным числом электронов. Расчеты показывают, что состояния электронов в таких атомах можно также охарактеризовать квантовыми числами $n$, $l$, $m$, $s$. Взаимодействие между электронами приводит к тому, что происходит их распределение по разным квантовым состояниям. Это распределение определяет строение или конфигурацию электронных оболочек атомов.

Конфигурацию электронной оболочки произвольного атома можно определить путем «заполнения» квантовых состояний одноэлектронного иона на основе принципов или *правил заполнения*, предложенных В. Паули (1900—1958).

Каждое квантовое состояние можно изобразить на энергетической диаграмме с помощью черты — энергетического уровня $E_{nlm}$ и соответствующей ему волновой функции $\varphi_{nlm}$ атомной орбитали. Изображение возможных квантовых состояний разных атомов для главных квантовых чисел $n = 1, 2$ дано на рис. 4,8, *а*. Такое изображение наглядно, но громоздко.

При построении электронной конфигурации удобно любую орбиталь и соответствующий ей уровень изображать с помощью кружка и черты или квадрата и черты   . Это так называемая *квантовая ячейка*. Вместо рис. 4.8, *а* получают более простое изображение квантовых состояний атома (рис. 4.8, *б*). Кружок с чертой символически обозначает энергетический уровень $E_{nlm}$ и соответствующую ему атомную орбиталь. Но и такую энергетическую диаграмму можно упростить, изобразив каждое квантовое состояние (ячейку) одной чертой. Такое изображение (рис. 4.8, *в*) очень удобно для построения электронных конфигураций.

Диаграммы квантовых состояний различных атомов одинаковы при любом способе изображения из приведенных на рис. 4.8, *а, б, в*. Электронную конфигурацию произвольного атома получают, «заполняя» диаграмму состояний электронами по методу Паули с помощью следующих трех правил.

**Принцип минимума энергии:**

**электроны в невозбужденном атоме распределяются по квантовым состояниям таким образом, чтобы суммарная энергия атома $E_{ат}$ была минимальна:**

$$E_{ат} = \sum_{n,l,m} E_{nlm} \to \min.$$

Конфигурация, при которой атом обладает минимальной энергией, называют *основным* или *невозбужденным состоянием* атома.

**Принцип Паули:**

**на одной атомной орбитали (в одной квантовой ячейке) не может быть более двух электронов.**

В соответствии с принципом Паули на энергетической диаграмме состояний (см. рис. 4.8) могут быть ячейки только трех типов: без электронов (пустая ячейка)  , с одним электроном (наполовину заполненная ячейка)  и с двумя электронами (полностью заполненная ячейка) . Стрелки разных направлений в ячейке изображают электроны с разными значениями спинового квантового числа.

**Правило Гунда:**

**при наличии нескольких пустых или наполовину заполненных ячеек данного подуровня электроны занимают максимально возможное число пустых ячеек.**

Например, на главном энергетическом уровне $E_2$ с квантовым числом $n = 2$ имеется три ячейки магнитного подуровня: $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Возможны два варианта заполнения этих ячеек тремя электронами:

1  2 

В соответствии с правилом Гунда осуществляется вариант 1.

В качестве примера рассмотрим построение конфигурации электронной оболочки атома азота N.

Вначале определяют число электронов $Z$ в атоме. Для этого в таблице Д. И. Менделеева находят номер элемента азота $Z = 7$. Значит, атом N имеет зарядовое число 7 и соответственно 7 электронов. Эти электроны размещают по ячейкам энергетической диаграммы квантовых состояний атома (см. рис. 4.8), пользуясь правилами заполнения.

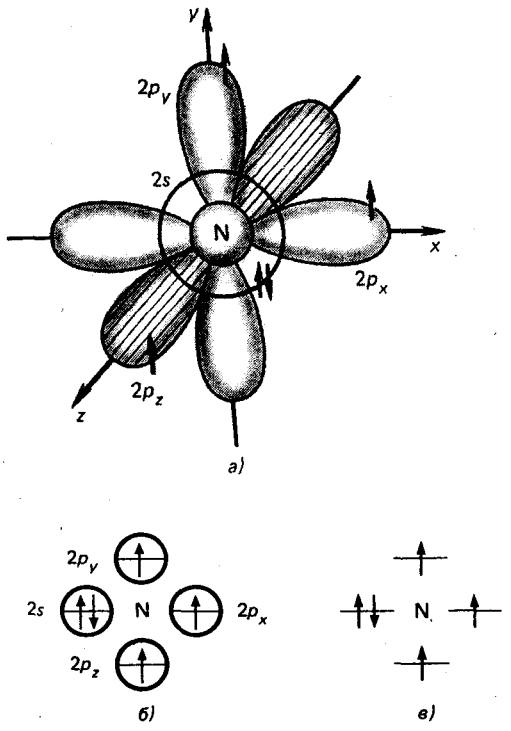



Рис. 4.9. Различные способы изображения электронной конфигурации на примере невозбужденного атома азота с помощью:

*а* — атомных орбиталей соответствующей геометрической формы; *б* — энергетических уровней с окружностями; *в* — энергетических уровней — черточек (без окружностей)

Первые два электрона помещают на самый нижний энергетический уровень 1*s* в соответствии с принципом минимума энергии. Другие электроны не могут находиться в ячейке 1*s* согласно принципу Паули. Поэтому следующие два электрона располагают на более высоком энергетическом уровне в ячейке 2*s*. Оставшиеся три электрона размещают по трем пустым ячейкам $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ магнитных подуровней. В результате все семь электронов атома азота размещены по ячейкам. Получают электронную конфигурацию невозбужденного атома азота, различные способы изображения которой даны на рис. 4.9.

В виде, наиболее близком к натуральному, электронную оболочку атомов изображают с помощью орбиталей (рис. 4.9, *а*). Очевидно, что такое представление хотя и ,наглядно, но громоздко и трудоемко. К тому же здесь не отражается расположение энергетических уровней. Более удобны и достаточно наглядны, особенно для внешней электронной оболочки, изображения, приведенные на рис. 4.9, *б* и 4,9, *в*. Но и здесь высота энергетических уровней не отображена. Поэтому менее наглядны, но более информативны широко используемые схемы рис. 4.8, *б* и 4.8, *в*.

Наиболее просто электронная конфигурация представляется в виде электронной формулы атома. Для этого символы заполненных квантовых ячеек записывают в одну строчку с показателем степени, равным числу электронов в ячейке. Символы ячеек записывают в порядке повышения энергетических уровней.

Например, для атома азота электронная формула оболочки имеет вид: $N—1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, или еще короче: $N—1s^2 2s^2 2p^3$. Очевидно, что сумма степеней при символах должна равняться числу электронов $Z$ в оболочке или номеру элемента. Для азота ($Z = 7$) эта сумма равна $2+2+3=7$. Существенно, что в электронной формуле атома, как и в энергетической диаграмме, отображена последовательность расположения энергетических уровней по высоте: $1s<2s<3s$.

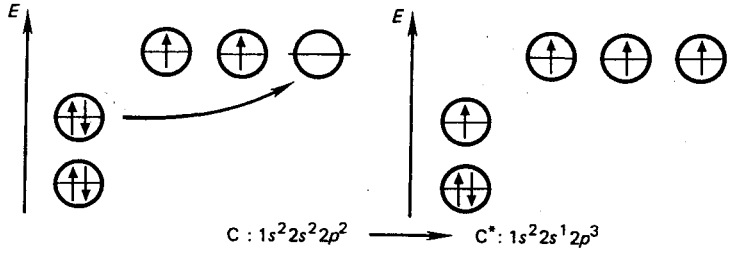



Рис. 4.10. Изменение электронной конфигурации атома углерода при переходе из основного C — $1s^2 2s^2 2p^2$ в возбужденное C* — $1s^2 2s^1 2p^3$ состояние

При поглощении энергии в соответствии с формулой Планка (4.1) один или несколько электронов атома могут перейти на более высокие энергетические уровни. Такой атом называется *возбужденным*. В возбужденном атоме электроны занимают новые квантовые ячейки, уже не подчиняясь принципу минимальной энергии. Соответственно изменяются энергетические диаграммы и электронные формулы. Для примера на рис. 4.10 изображен переход атома углерода из основного состояния C—$1s^2 2s^2 2p^2$ в возбужденное C* — $1s^2 2s^1 2p^3$.

## 4.4. Периодическая система элементов и периодический закон Д. И. Менделеева

Великий русский ученый Д. И. Менделеев (1834—1907) открыл в 1869 г. закон периодичности свойств элементов — один из важнейших законов природы. К этому времени были получены сотни разнообразных веществ, изучены тысячи химических реакций. Но весь этот громадный объем информации был малоупорядочен. Химики плохо умели предсказывать возможные реакции и их направление, особенно когда это касалось новых веществ.

Д. И. Менделеев, сопоставляя свойства различных элементов и их соединений, обнаружил систематическую повторяемость этих свойств при увеличении атомной массы элемента. Все известные в то время элементы он представил в виде таблицы. Столбцы этой таблицы образовали группы сходных по свойствам элементов. Так была создана периодическая система элементов. С ее помощью на основе типичных реакций можно предсказывать химическое поведение неорганических и бионеорганических веществ в различных условиях. Особенно эффективно использование периодической системы в прогнозировании биологической активности, в частности, токсичности неорганических веществ.

В современной формулировке периодический закон элементов Д. И. Менделеева гласит:

**свойства элементов и их однотипных соединений находятся в периодической зависимости от заряда атомных ядер элементов.**

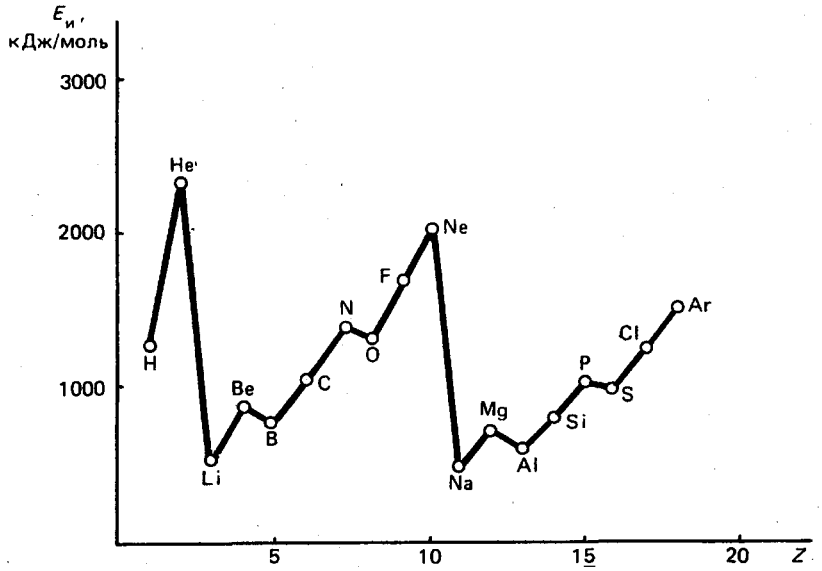



Рис. 4.11. Зависимость энергии первой ионизации $E_и$ атома от атомного номера $Z$ (относительный заряд ядра)

В качестве иллюстрации периодического закона на рис. 4.11 приведена зависимость экспериментальных значений энергии первой ионизации $E_и$ атомов от зарядового числа $Z$. «Пилообразный» характер изменения энергии ионизации наглядно демонстрирует периодический характер этих изменений при переходе от одной группы элементов к другой с возрастанием зарядового числа, равного относительному заряду ядра $Z$ и соответственно числу электронов в атоме и номеру элемента.

При изучении периодического закона необходимо уточнить содержание понятий «*элемент*» и «*однотипные соединения элементов*».

**Элементом называют совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.**

Наглядное представление об элементе дают, например, одиночные атомы газообразной серы в некотором объеме при высокой температуре (рис. 4.12, *а*). Снижение температуры приводит к соединению одиночных атомов S в молекулы дисеры $S_2$ (рис. 4.12, *б*). При еще более низкой температуре (ниже 350 К) из молекул дисеры образуются кольцевые молекулы октасеры $S_8$ (рис. 4.12, *в*). Молекулы $S_2$ и $S_8$ представляют аллотропные разновидности простых веществ — элементной серы.

Следует иметь в виду, что в некоторых учебниках, особенно переводных, элементами нередко называют простые вещества. Это может привести к недоразумениям.

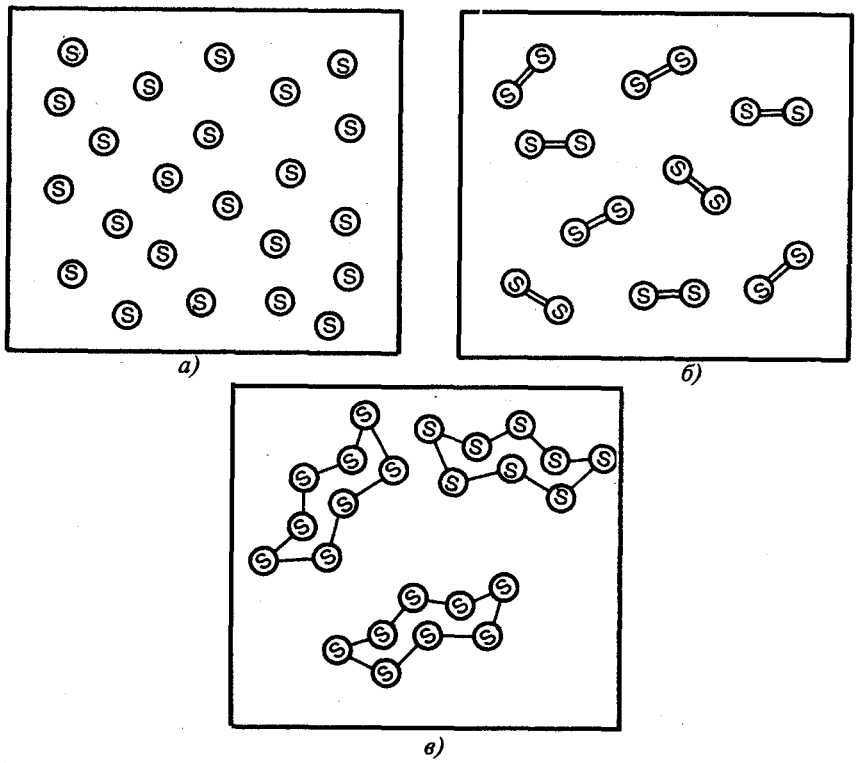



Рис. 4.12. Разные химические формы элементной серы:
*а* — элемент (изолированные атомы S); *б* — дисера $S_2$ (двухатомные молекулы); *в* — октасера $S_8$ (восьмиатомные молекулы)

Произвольный элемент удобно обозначить общим символом Э. Тогда разновидности элементных веществ записывают в виде $Э_2$. $Э_3$, ..., $Э_x$, где индекс $x$ может принимать различные целочисленные значения: $n \geqslant 2$. Например, для кислорода O хорошо известны простые вещества: дикислород $O_2$ и трикислород $O_3$ (озон). В ковалентных кристаллах типа алмаза $x$ имеет очень большие значения. Например, кристаллик алмаза массой 1 карат (0,2 г) по существу представляет собой одну громадную молекулу углерода $C_x$, где $x = 10^{22}$.

**Однотипными соединениями элементов Э называют соединения, сходные по химическому составу и структуре.**

К однотипным соединениям относятся оксиды $Э_xO_y$, гидроксиды $Э_x(OH)_y$, гидриды $Э_xH_y$ и др., где $x$, $y$ принимают целочисленные значения. Например, однотипными оксидами элементов K, S, C, Si являются $KO_2$, $SO_2$, $CO_2$, $SiO_2$. В соответствии с периодическим законом физические и химические свойства таких

оксидов систематически изменяются в зависимости от заряда ядра.

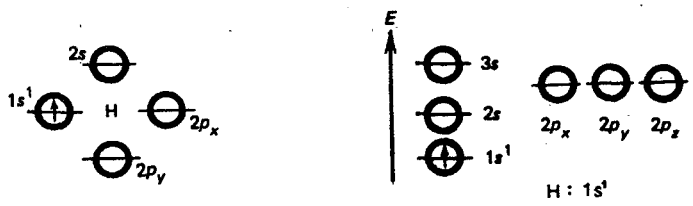
Долгое время периодический закон элементов считался эмпирическим, т. е. утверждением, сформулированным на основе обобщения экспериментальных данных об элементах и их соединениях. На основе периодического закона были сделаны важные открытия и предсказания. Этот закон послужил одной из предпосылок создания квантовой механики. Но после того, как была создана квантово-механическая теория атома, оказалось, что периодический закон может быть выведен из этой теории.

Ход познания свойств элементов схематически можно изобразить в виде цепочки: экспериментальные свойства веществ → периодический закон → квантовая теория атома → вывод периодического закона → синтез новых веществ с заданными свойствами. Подобная схема характерна для диалектического процесса научного познания в любой области, в том числе биологии и медицине.

Например, молекулярная генетика представляет собой квантовую теорию наследственности. Неудивительно, что одним из основоположников молекулярной генетики стал Э. Шредингер, открывший квантовую механику. Основываясь на радиобиологических данных советского биофизика Н. В. Тимофеева-Ресовского (1900—1981) и исходя из квантовых представлений, в 1943 г. Шредингер смог рассчитать размеры гена. В конечном счете это привело к синтезу гена и генной инженерии. Интересно, что схема диалектического познания здесь та же, что и в химии: сведения о наследовании признаков → законы наследственности Менделя — Моргана → квантово-генетическая теория строения хромосом → вывод законов Менделя — Моргана → синтез гена → создание новых организмов с заданными наследственными признаками. Здесь особенно наглядно выступает глубокая связь химии и современной биологии.

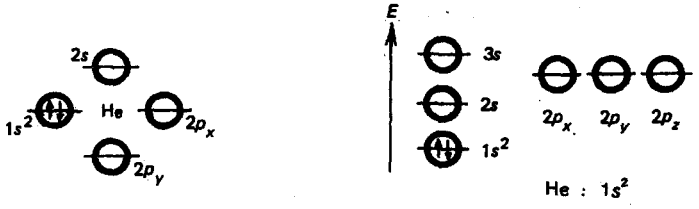
**Вывод периодического закона элементов.** Периодический закон выводится на основе построения электронных оболочек атомов элементов с помощью квантово-механических правил. Последовательно строятся электронные оболочки атомов с увеличением относительного заряда ядра $Z$ (зарядового числа атома).

$Z = 1$, атом водорода H. В оболочке 1 электрон. Электронная формула $1s^1$. Соответствующие электронная схема и энергетическая диаграмма атома имеют вид:



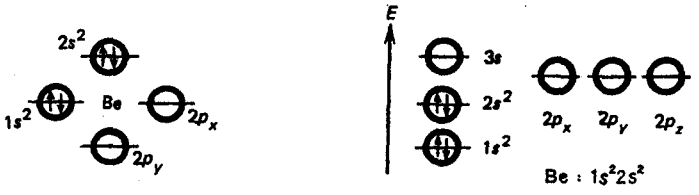

Для удобства ячейки $2p_z$ и $3s$ на электронной схеме опущены.

$Z = 2$, атом гелия He. В оболочке 2 электрона. Электронная формула $1s^2$. Электронная схема и энергетическая диаграмма атома He:



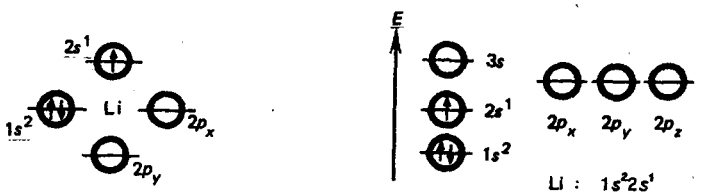

На гелии заканчивается заполнение электронной оболочки $1s$ с главным квантовым числом $n=1$. В периодической системе это отвечает завершению первого периода элементов.

$Z=3$, атом лития Li. Имеет 3 электрона. Электронная формула $1s^22s^1$. Электронная схема и энергетическая диаграмма атома Li:

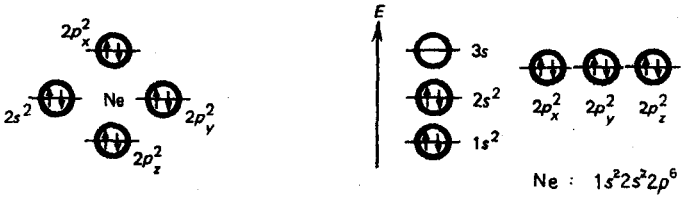



Начинает заполняться новый энергетический уровень с главным квантовым числом $n=2$. В периодической системе это отвечает началу второго периода элементов.

$Z=4$, атом бериллия Be. Имеет 4 электрона. Электронная формула $1s^22s^2$. На электронной схеме и энергетической диаграмме атома Be заканчивается заполнение ячейки $2s$:




$Z=5, 6, 7, 8, 9, 10$, атомы бора B, углерода C, азота N, кислорода O, фтора F, неона Ne. Электронная формула атома B — $1s^22s^22p_x^1$ начинается заполнением подоболочки $2p$. Электронные формулы атомов: C ($Z=6$) — $1s^22s^22p_x^12p_y^1$, N ($Z=7$) — $1s^22s^22p_x^12p_y^12p_z^1$, O ($Z=8$) — $1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$, F ($Z=9$) — $1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^1$, Ne ($Z=10$) — $1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^2$. Электронная схема внешней оболочки и энергетическая диаграмма атома Ne:




На атоме Ne заканчивается заполнение главного энергетического уровня с квантовым числом $n=2$. В периодической системе это отвечает завершению второго периода элементов.

$Z = 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18$, атомы натрия Na, магния Mg, алюминия Al, кремния Si, фосфора P, серы S, хлора Cl и аргона Ar. Начинается заполнение главного энергетического уровня с $n = 3$. В периодической системе начинается третий короткий период элементов. Заполнение ячеек $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ происходит по той же схеме, что и для соответствующих ячеек предыдущего главного уровня с $n = 2$ (рис. 4.13). Сокращенные электронные формулы атомов третьего периода могут быть представлены в следующем виде: Na: $[Ne]3s^1$, Mg: $[Ne]3s^2$, Al: $[Ne]3s^23p_x^1$, Si: $[Ne]\ 3s^23p_x^13p_y^1$, P: $[Ne]3s^23p_x^13p_y^13p_z^1$, S: $[Ne]\ 3s^23p_x^23p_y^13p_z^1$, Cl: $[Ne]\ 3s^23p_x^23p_y^23p_z^1$, Ar: $[Ne]3s^23p_x^23p_y^23p_z^2$. Здесь символ [Ne] обозначает формулу электронной оболочки неона: $1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^2$. Полная запись конфигурации электронной оболочки обычно дается лишь для элементов с малым $Z$. Это естественно, поскольку химические связи образуются главным образом внешними электронами.

Существенно, что главному уровню с $n = 3$, помимо $3s$- и $3p$-подуровней, отвечают $3d$-подуровни и соответствующие $d$-орбитали $\varphi_{32}$ с орбитальным числом $l = 2$. Однако, как следует из общей энергетической диаграммы (рис. 4.13), $3d$-подуровень характеризуется большей энергией, чем $4s$-подуровень. Поэтому в соответствии с принципом минимальной энергии сперва заполняется $4s$-подуровень и начинается четвертый период элементов.

$Z = 19, 20$, атомы калия K и Ca. Электронные формулы K: $[Ar]4s^1$, Ca: $[Ar]4s^2$, где [Ar] — формула оболочки благородного газа аргона Ar: $1s^22s^22p_x^22p_y^22p_z^23s^23p^6$. Начиная со скандия Sc ($Z = 21$) и кончая цинком Zn ($Z = 30$), 10 электронов заполняют пять квантовых ячеек $3d$ (см. рис. 4.13). Электронная формула цинка $[Ar]4s^23d^{10}$. Лишь после этого начинается заполнение трех ячеек: $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$. Четвертый период заканчивается благородным элементом — криптоном Kr ($Z = 36$): $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$.

На основе квантово-механических законов можно построить электронные оболочки атомов всех элементов. Сравнение полу-

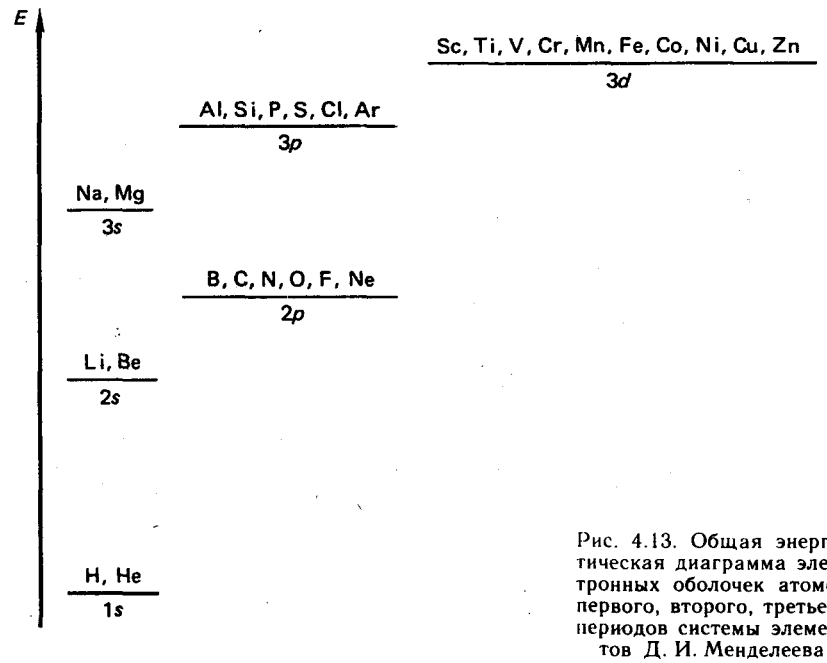



Рис. 4.13. Общая энергетическая диаграмма электронных оболочек атомов первого, второго, третьего периодов системы элементов Д. И. Менделеева

ченных электронных конфигураций атомов приводит к следующим теоретическим выводам.

1. Строение внешней электронной оболочки атома является *периодической функцией зарядового числа атома Z.*

2. Поскольку химические свойства атома определяются строением внешней оболочки, из предыдущего пункта следует: *химические свойства элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра.*

Таким образом, содержание периодического закона доказано. Этот сам по себе весьма важный результат — не единственное следствие принципов квантовой механики.

3. Номер периода в системе элементов Д. И. Менделеева равен главному квантовому числу $n$ энергетического уровня внешних $n$-орбиталей, заполняемых в этом периоде.

Таким образом, по электронной формуле внешней оболочки атома можно определить, к какому периоду относится элемент, если даже о свойствах этого элемента ничего не известно.

Астат At в природе не встречается. Электронная формула внешней оболочки At сложная: $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$. Поскольку имеется занятая орбиталь $6s$, астат относится к шестому периоду. Существование астата было предсказано на основании периодического закона. Это — радиоактивный элемент. В настоящее время его получают в результате ядерной реакции. Широко используется в медицинской диагностике с помощью радиографии.

4. Число элементов в периоде, т. е. его длина, равно удвоенному числу внешних квантовых ячеек (орбиталей), заполняемых в этом периоде.

В первом периоде заполняется одна $1s$ ячейка, соответственно содержится 2 элемента: H, He. Во втором и третьем периодах электроны занимают четыре внешние орбитали: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Число элементов $4 \cdot 2 = 8$. В четвертом и пятом периодах, помимо четырех $s$- и $p$-ячеек, заполняются еще пять $d$-ячеек. Общее число элементов в этих периодах $9 \cdot 2 = 18$. Шестой и седьмой периоды еще длиннее, так как здесь происходит заполнение семи $f$-орбиталей.

5. В одну группу периодической системы входят элементы с однотипной электронной конфигурацией внешней оболочки атома.

Внешние оболочки элементов 4А-группы имеют следующие формулы. Углерод C — $2s^2 2p^2$, кремний Si — $3s^2 3p^2$, германий Ge — $4s^2 4p^2$, олово Sn — $5s^2 5p^2$, свинец Pb — $6s^2 6p^2$. Таким образом, внешняя конфигурация описывается общей формулой $ns^2 np^2$.

Очевидно, что именно однотипная структура наружных электронных оболочек предопределяет близость свойств элемента, входящих в одну группу.

Отдельные группы элементов по сходству наиболее общих признаков объединяют в блоки. В результате периодическую систему представляют в виде таблицы, состоящей из трех блоков (рис. 4.14).

$s$-Блок объединяет две группы: 1А — щелочных и 2А — щелочно-земельных металлов. В качестве валентных выступают

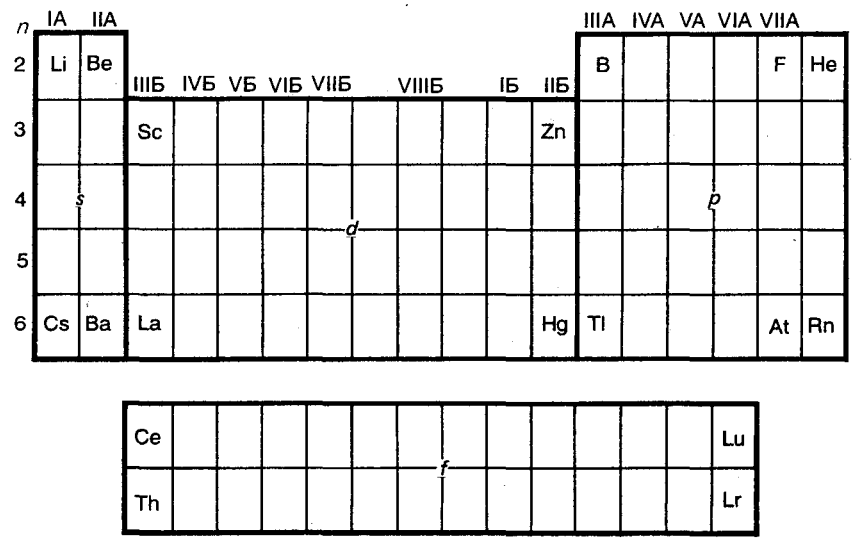



Рис. 4.14. *s*-, *d*-, *p*-, *f*-Блоки периодической системы элементов Д. И. Менделеева

электроны *s*-орбиталей. Поэтому элементы этих групп называют *s-элементами.*

*d*-Блок объединяет восемь групп 3Б—8Б, 1Б, 2Б комплексообразующих переходных элементов. Валентными, как правило, являются электроны *s*- и *d*-орбиталей. Соответственно элементы этих групп называют *d*-элементами.

*p*-Блок объединяет шесть групп: 3А—8А — неметаллов, амфотерных и благородных элементов. Поскольку валентными являются электроны *p*-орбиталей, элементы этих групп называют *p-элементами.*

В каждом из трех перечисленных блоков имеются жизненно необходимые элементы. Поэтому им будет уделено основное внимание. В периодическую таблицу входит также блок лантаноидов и актиноидов, в котором жизненно необходимые элементы отсутствуют.

До сих пор главное внимание уделялось выяснению признаков строения атома, определяющих *сходство* свойств элементов. Наиболее важным признаком в этом отношении является аналогия в строении внешних оболочек атомов, называемых *валентными.* Наиболее наглядно такая аналогия выражается в электронных формулах. Для группы 4А, например, эта формула имеет вид $ns^2np^2$.

Не менее важно найти теоретическое объяснение причин, определяющих *различие* свойств элементов и их соединений. В частности, важно понять, чем обусловлены различия свойств элементов одной группы. Хорошо известно, например, что соедине-

ние углерода из 4А-группы весьма сильно отличается от соединений свинца из той же группы, хотя их внешние оболочки одинаковы по строению.

Наиболее важная причина обсуждаемых различий связана с определяющим признаком элемента — зарядом ядра. Атомы элементов отличаются зарядами ядер, а следовательно, числом электронов в оболочке. Валентные электроны взаимодействуют не только между собой, но также с ядром и электронами внутренних оболочек.

Радиус атома $r_{ат}$ определяется радиусом $r_{ор}$ внешних $s$- или $p$-орбиталей. Орбитальный радиус (приближенный) рассчитывают по формуле (4.8). Следовательно,

$$r_{ат} = r_{ор} = r_{Б} n^2, \qquad (4.8а)$$

где $r_{Б}$ — коэффициент пропорциональности; $n$ — главное квантовое число.

Согласно этой формуле размер атома определяется двумя величинами: $r_{Б}$ и $n^2$. В соответствии с законом Кулона с увеличением заряда ядра притяжение электронов к ядру возрастает и электронные оболочки сжимаются. В результате по мере роста ядерного заряда коэффициент $r_{Б}$ уменьшается. Увеличение числа $n$ действует в обратном направлении: энергия электрона при этом возрастает, электрон удаляется от ядра, $r_{ат}$ увеличивается.

Зависимость $r_{Б}$ от заряда ядра $Ze$ можно рассчитать. Следовательно, по формуле (4.8а) нетрудно определить теоретически атомные радиусы $r_{ат}$ разных элементов. На основе таких расчетов построена зависимость $r_{ат}$ от относительного заряда ядра $Z$ (рис. 4.15). Очевиден периодический характер полученной зависимости.

Как уже отмечалось, энергия первой ионизации атома $E_{и}$ равна по абсолютному значению энергии внешних электронов $E_{п}$. В соответствии с равенствами (4.7) и (4.8а) можно записать

$$E_{и} = |E_{п}| = K_{и}/r_{ат}, \qquad (4.7а)$$

где $K_{и}$ — коэффициент пропорциональности; $r_{ат}$ — атомный радиус.

Согласно формуле (4.7а) энергия ионизации $E_{и}$ при прочих равных условиях обратно пропорциональна атомному радиусу. Это понятно из простых соображений: чем дальше электрон от ядра, тем слабее их кулоновское притяжение. Используя теоретические значения атомных радиусов $r_{ат}$ (см. рис. 4.15), с помощью формулы (4.7а) можно построить зависимость первой энергии ионизации $E_{и}$ от заряда ядра $Ze$. Полученная теоретическим путем зависимость хорошо согласуется с экспериментальной, приведенной на рис. 4.11.

Согласие с экспериментом имеет очень важное значение. Во-первых, это служит еще одним доказательством правильности выводов квантовой механики. Во-вторых, на теоретической осно-

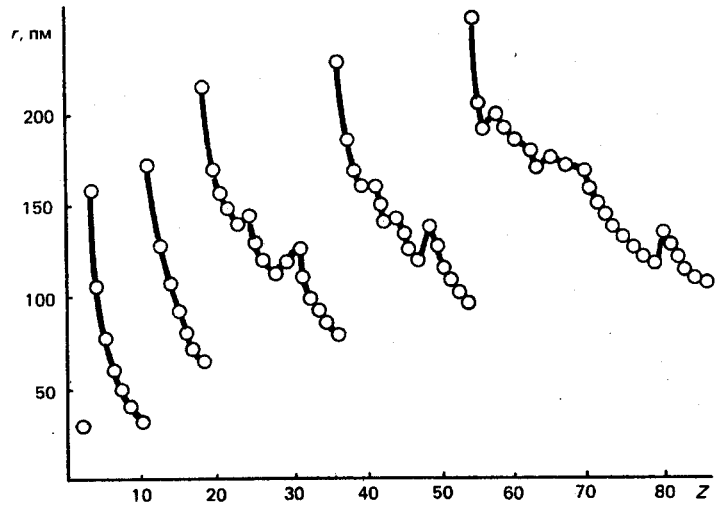



Рис. 4.15. График теоретической зависимости орбитальных атомных радиусов $r_{ор}$ атомов от относительного заряда ядра $Z$

ве удается *прогнозировать отдельные свойства элементов*, т. е. решить важную задачу химии.

При движении по периоду таблицы Менделеева слева направо квантовое число внешних $s$-электронов не меняется, но значение $r_Б$ в формуле (4.8а) падает. Соответственно уменьшается атомный радиус $r_{ат}$, а энергия ионизации $E_и$ возрастает. Атомы щелочных металлов легко отдают электрон (для Na $E_и$ = = 496 кДж/моль). От атомов галогенов трудно оторвать электрон (для Cl $E_и$ = 1250 кДж/моль).

Как следствие, щелочные металлы — типичные восстановители, галогены, как правило, — окислители. Это один из простых примеров прогнозирования химических свойств элементов на основе строения атомов.

В любой группе таблицы Менделеева квантовое число $n$ сверху вниз возрастает, а коэффициент $r_Б$ в формуле (4.8а), наоборот, уменьшается. Такой характер зависимости понятен. С увеличением числа $n$ электрон движется в области, все более удаленной от ядра. Но одновременно заряд ядра растет, и электронные оболочки сжимаются. При этом рост атомного радиуса $r_{ат}$ с увеличением числа $n$ в соответствии с формулой (4.8а) происходит быстрее, чем уменьшение $r_{ат}$ за счет роста заряда $Ze$.

В результате с увеличением номера элемента в группе атомный радиус $r_{ат}$ увеличивается, а энергия ионизации $E_и$ падает. Соответственно усиливаются металлические свойства элементов и ослабевают неметаллические.

Так, например, в группе IVA для углерода ($E_и$=1100 кДж/моль) характерны неметаллические свойства. Свинец ($E_и$ = 720 кДж/моль), наоборот, часто классифицируется как тяжелый металл.

Помимо энергии ионизации важной характеристикой элемента является его электроотрицательность:

**электроотрицательностью элемента называют величину, характеризующую способность атомов этого элемента в молекулах притягивать к себе электроны.**

Существуют разные способы расчета электроотрицательности. Чаще всего пользуются величиной, которую называют *относительной электроотрицательностью* (ОЭО). Величину ОЭО можно приближенно рассчитать по *формуле Малликена*

$$\text{ОЭО} = 0{,}002(E_и + E_{ср}), \qquad (4.9)$$

где $E_и$ — энергия первой ионизации атома, кДж/моль; $E_{ср}$ — сродство атома к электрону, кДж/моль; 0,002 моль/кДж — коэффициент пропорциональности.

**Сродством атома элемента Э к электрону называют величину, измеряемую энтальпией реакции образования аниона** ($Э + e^- \rightarrow Э^-$).

В табл. 4.1 приведены значения ОЭО для разных элементов. В большинстве случаев энергия ионизации $E_и$ атома существенно

Таблица 4.1. **Орбитальные атомные радиусы $r_{ор}$, энергии ионизации $E_и$, сродство $E_{ср}$, относительная электроотрицательность (ОЭО) элементов Э**

| Период $n$ | Э | $Z$ | $r_{ор}$, пм | $E_и$, кДж/моль | $E_{ср}$, кДж/моль | ОЭО |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | H | 1 | 53 | 1310 | 73 | 2,1 |
| | He | 2 | 29 | 2370 | —21 | |
| 2 | Li | 3 | 159 | 520 | 57 | 1,0 |
| | Be | 4 | 104 | 900 | —18 | 1,5 |
| | B | 5 | 78 | 800 | 29 | 2,0 |
| | C | 6 | 62 | 1090 | 123 | 2,5 |
| | N | 7 | 52 | 1400 | —20 | 3,0 |
| | O | 8 | 45 | 1310 | 142 | 3,5 |
| | F | 9 | 40 | 1680 | 333 | 4,0 |
| | Ne | 10 | 35 | 2080 | 123 | |
| 3 | Na | 11 | 171 | 496 | 33 | 0,9 |
| | Mg | 12 | 128 | 738 | —21 | 1,2 |
| | Al | 13 | 131 | 578 | 48 | 1,5 |
| | Si | 14 | 107 | 786 | 178 | 1,8 |
| | P | 15 | 92 | 1010 | 71 | 2,1 |
| | S | 16 | 81 | 1000 | 200 | 2,5 |
| | Cl | 17 | 73 | 1250 | 350 | 3,0 |
| | Ar | 18 | 66 | 1520 | —36 | |
| 4 | K | 19 | 216 | 419 | 48 | 0,8 |
| | Ca | 20 | 169 | 590 | —186 | 1,0 |
| | Sc | 21 | 157 | 630 | —70 | 1,3 |
| | Ti | 22 | 148 | 658 | 38 | 1,5 |
| | V | 23 | 140 | 650 | 63 | 1,6 |
| | Cr | 24 | 145 | 653 | 95 | 1,6 |
| | Mn | 25 | 128 | 717 | —94 | 1,5 |
| | Fe | 26 | 123 | 762 | 56 | 1,8 |
| | Co | 27 | 118 | 759 | 91 | 1,8 |
| | Ni | 28 | 114 | 737 | — | 1,8 |
| | Cu | 29 | 119 | 745 | 118 | 1,9 |

выше его сродства $E_{ср}$ к электрону: $|E_и| \gg E_{ср}$. Поэтому закономерность периодического изменения электроотрицательности в зависимости от заряда ядра имеет примерно тот же вид, что и для энергии первой ионизации (см. рис. 4.11).

В периоде с увеличением заряда ядра $Ze$ относительная электроотрицательность в среднем возрастает, соответственно усиливаются неметаллические свойства. В группе увеличение заряда $Ze$ сопровождается уменьшением ОЭО и усилением металлических свойств.

По значению ОЭО можно провести условное деление элементов на *металлы, неметаллы* и *амфотерные*.

Наиболее ярко металлические свойства выражены в группе IA щелочных металлов. Значения ОЭО наиболее легкого металла лития равно 1. Для остальных элементов этой группы ОЭО меньше 1.

Типичными неметаллами считаются элементы VIIA-группы — галогены, наиболее электроотрицательным из всех элементов является фтор. Для фтора ОЭО равна 4.

Элементы, ОЭО которых близка к 2, относят к амфотерным,

Таким образом, из квантово-механической теории следует, что электроотрицательность, как и другие свойства элементов, определяется строением электронной оболочки атомов. При образовании химических связей свойства электронной оболочки являются решающим фактором.

## 4.5. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики

Разработка современной модели атома и предсказание на ее основе свойств индивидуальных атомов — очень важное достижение квантовой механики. Однако в земных условиях редко встречаются изолированные атомы. Окружающие нас тела неживой и живой природы состоят из разнообразных молекул.

**Молекулы — наименьшие частицы вещества, которые состоят из двух и более атомов и определяют химические свойства вещества.**

Перед квантовой механикой стояла задача расшифровки электронного строения молекул и прогнозирования их свойств.

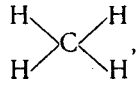
Живые организмы построены из самых разнообразных молекул. Здесь множество низкомолекулярных соединений — аминокислоты, сахара, жиры, неорганические вещества. Здесь и высокомолекулярные соединения — очень сложные молекулы белков, нуклеиновых кислот, составляющих основу жизни.

Химиков всегда интересовал вопрос, почему одни атомы соединяются в молекулы, другие нет. Почему одни вещества устойчивы, другие быстро распадаются? Почему все молекулы даже самого сложного вещества одинаковы? Ответы на все эти вопросы важно знать и биологам, и медикам. Например, идентичность всех молекул ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) в орга-

низме животного — необходимое условие устойчивости наследственных свойств и причина генетических болезней.

На многие из этих вопросов ответил выдающийся русский химик А. М. Бутлеров (1828—1886), создавший теорию химического строения органических веществ (1861). С этого времени в химию начинают постепенно входить понятия *валентность* и *химическая связь*.

**Валентностью называют способность атома присоединять определенное число других атомов с образованием молекулы.**

Валентность обозначают черточками у символа элемента. Водород (H—) — одновалентный, кислород (O=) — двухвалентный. Число валентных черточек определяет число химических связей, которые данный атом может образовать с другими атомами. Так, кислород соединяется с двумя атомами водорода, образуя воду H—O—H. Углерод может соединяться с четырьмя атомами водорода, образуя метан  , или с двумя атомами кислорода, образуя углерод диоксида O=C=O. Представления о валентности и химической связи, разработанные в XIX в., широко используют до настоящего времени.

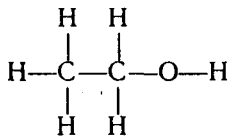
Однако классическая теория валентности носит эмпирический характер. Непонятно, например, почему валентность кислорода равна двум, а водорода — единице. Почему не образуются молекулы гелия? Почему валентность атомов может быть переменной? Природа химической связи была установлена лишь после открытия законов квантовой механики и расчета атомных орбиталей. Только тогда удалось ответить на поставленные и многие другие вопросы.

**Химической связью называют совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулу.**

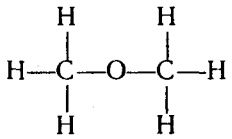
Свойства химической связи изучают различными методами. С помощью химических методов определяют число связей атомов (валентность) и их реакционную способность.

Этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры, так как имеют одинаковый состав, выражаемый формулой $C_2H_6O$. Но их химические и физические свойства сильно различаются. Под действием света хлор в спирте замещают 5, а в эфире 6 атомов водорода. Натрий замещает в спирте один атом водорода, а с эфиром не взаимодействует. На основе таких опытов можно сделать вывод, что 5 атомов водорода спирта и 6 атомов водорода эфира связаны с углеродом, а один атом водорода спирта связан с кислородом.

С помощью различных реакций были установлены формулы строения:



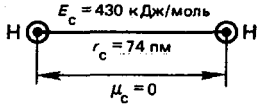
этанол



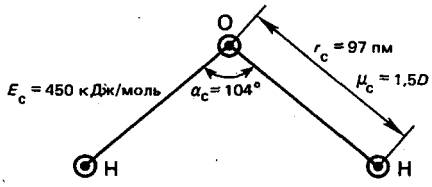
диметиловый эфир

Данные формулы показывают, что валентности атомов углерода, водорода и кислорода в разных соединениях одинаковы и равны, соответственно, 4, 1, 2. В рассматриваемых молекулах имеются химические связи одного вида: С—Н, С—О, но есть и различные: С—С, О—Н. Этим и объясняется различие реакционной способности рассматриваемых веществ по отношению к хлору и натрию.

С помощью физических методов определяют длину, прочность, ориентацию и полярность химических связей. Перечисленные характеристики химической связи удобно проиллюстрировать на примере двух простых молекул: водорода $H_2$ и воды $H_2O$:




молекула $H_2$




молекула $H_2O$

**Длиной химической связи $r_c$ называют величину, измеряемую расстоянием между ядрами связываемых атомов.**

В качестве единицы измерения длины химической связи $r_c$ удобно использовать пикометр (пм): 1 пм $= 10^{-12}$ м. Характерное значение для одинарной связи $r_c = 100$ мм. Для молекулы воды $r_{OH} = 97$ пм. Длина связи определяется рентгеноструктурным анализом и другими физическими методами.

**Прочность химической связи $E_c$ — величина, измеряемая энтальпией $\Delta H_c$ образования связи.**

В качестве единицы измерения прочности химической связи $E_c$ используют кДж/моль. Характерное значение для одинарной связи $E_c = 400$ кДж/моль. Для водорода $E_{HH} = 430$ кДж/моль, для воды $E_{OH} = 450$ кДж/моль. Прочность химической связи определяют с помощью закона Гесса на основе энтальпий реакций, при которых образуется или разрывается изучаемая связь,

**Ориентация химической связи $\alpha_c$ — величина, измеряемая углом между направлениями связей данного атома с соседними атомами молекулы. Угол $\alpha_c$ называют валентным.**

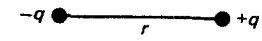
Единица измерения валентного угла $\alpha_c$ — градус. Значение $\alpha_c$ может меняться в пределах от 80 до 180°. Для воды $\alpha_c = \alpha_{HOH} = 104°$. Для углерода диоксида $\alpha_{OCO} = 180°$.

Валентные углы определяют на основе данных по рентгеноструктурному анализу и других физических методов.

**Полярность химической связи $\mu_c$ — величина, измеряемая электрическим моментом данной связи.**

Электрический момент для двух электрических зарядов $+q$ и $-q$, равных по абсолютному значению и противоположных по

знаку, равен $\mu = qr$, где $r$ — расстояние между зарядами. Такие два заряда образуют электрический диполь:




Химическая связь поляризуется, когда связываются два атома с разной электроотрицательностью (ОЭО). В результате на атоме с большим значением ОЭО возникает избыточный отрицательный заряд $-\delta$, а на другом атоме с меньшим значением ОЭО — избыточный положительный заряд $+\delta$. Полярность связи рассчитывают по формуле

$$\mu_c = \delta r_c. \qquad (4.10)$$

В качестве единицы измерения полярности химической связи удобно использовать внесистемную единицу Дебай (D). 1 D = $= 3{,}3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Полярность О—Н связи в молекуле воды равна $\mu_{OH} = 1{,}5$ D.

Изучение химической связи показало, что в большинстве случаев длина, прочность, ориентация, полярность одной и той же химической связи в разных соединениях имеют приблизительно одинаковые значения, приведенные в табл. 4.2. Отсюда следует, что взаимодействия, приводящие к образованию данной связи между атомами, имеют одинаковую природу в разных молекулах. Квантово-механические теории химической связи дают объяснение этому факту.

Вскоре после публикации исследований Э. Шредингера по квантовой механике атома началась разработка теории химической связи. В 1927 г. немецкие теоретики В. Гайтлер и Ф. Лондон предложили теорию, которую они назвали методом валентных связей (ВС). В 1928—1932 гг. Т. Гунд, Дж. Леннард-Джонс и Р. Малликен разработали другую теорию химической связи, которая получила название метода молекулярных орбиталей (МО).

Оба метода позволяют рассчитать характеристики химических связей. При достаточной точности значения характеристик, рассчитанные разными методами, совпадают. Отсюда следует, что и метод ВС, и метод МО правильно отражают природу взаимодействий между электронами и ядрами. Поэтому в зависимости от задач в одних случаях используют более наглядный метод ВС, в других, особенно при расчетах на ЭВМ, применяют метод МО.

### 4.6. Метод валентных связей (ВС)

Принципы метода ВС удобно проиллюстрировать на примере образования химической связи в молекуле водорода $H_2$. Рассматривают два атома водорода, находящихся на расстоянии, гораздо большем, чем радиус орбитали $1s$ изолированного атома H, $r_{HH} \gg r_{op}$ (рис. 4.16, *а*). На таком расстоянии электроны и ядра разных атомов взаимодействуют очень слабо, и атомы существуют независимо друг от друга.

При постепенном сближении атомов взаимодействие возрастает и становится особенно большим, когда расстояние $r_{HH}$ между ядрами оказывается меньше $2r_{op}$ (рис. 4.16, *б*). На этом расстоянии электронные орбитали атомов перекрываются. При таком сближении электроны разных атомов $H_A$ и $H_B$ уже не могут

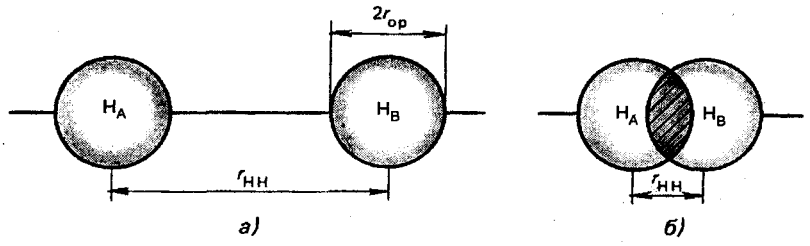



Рис. 4.16. Атомы водорода H при разных межъядерных расстояниях $r_{HH}$:
*а* — расстояние $r_{HH}$ много больше удвоенного орбитального радиуса $2r_{ор}$ атома;
*б* — расстояние $r_{HH}$ меньше $2r_{ор}$

двигаться независимо. Во-первых, при попадании электрона из атома $H_A$ в область перекрывания он может не вернуться к атому $H_A$, а переходит на 1*s*-орбиталь атома $H_B$. То же может происходить с электроном атома $H_B$.

Таким образом, вследствие перекрывания орбиталей атомы постоянно обмениваются электронами, если их спиновые числа противоположны по знаку. Противоположная направленность спинов обусловлена принципом Паули, который запрещает электронам с одинаковыми спиновыми числами находиться на одной орбитали.

Квантово-механические расчеты показывают, что в результате обмена электронами между атомами возникает сильное притяжение. Такой тип взаимодействия называется *обменным*. Соответствующую этому взаимодействию *обменную энергию* обозначают $E_{об}$. Для молекулы водорода обменная энергия составляет примерно 90 % от всей энергии связи $E_c$. По своей сущности обменное взаимодействие электрическое.

Помимо обменного взаимодействия, определенный вклад в энергию химической связи вносят кулоновские силы, действующие между электронами и ядрами, как и между любыми точечными зарядами. Энергию кулоновского взаимодействия таких зарядов рассчитывают по формуле

$$E_{12} = K_Q \frac{q_1 q_2}{r_{12}}, \qquad (4.11)$$

где $q_1 q_2$ — заряды; $r_{12}$ — расстояние между ними; $K_Q$ — коэффициент пропорциональности.

Энергия взаимодействия ядра с зарядом $q_1 = +e$ и электрона с зарядом $q_2 = -e$ отрицательна, что соответствует притяжению:

$$E_{12} = -K_Q \frac{e^2}{r_{12}}.$$

Энергия взаимодействия двух ядер (заряды $q_1 = q_2 = +e$) или двух электронов (заряды $q_1 = q_2 = -e$) положительна, что соответствует отталкиванию:

$$E_{12} = K_Q \frac{e^2}{r_{12}}.$$

Как следует из уравнения (4.11), кулоновское взаимодействие возрастает с уменьшением расстояния $r_{12}$ между зарядами. При сближении атомов водорода энергия электростатического притяжения возрастает, достигая максимума при расстоянии $r_{12}$, равном длине связи $r_c$. При дальнейшем сближении электростатическое притяжение уменьшается вследствие отталкивания ядер и на малых расстояниях $r \ll r_c$ кулоновское отталкивание становится преобладающим.

Таким образом, энергия взаимодействия $E_{HH}$ между атомами H складывается из двух слагаемых: обменной энергии и кулоновской энергии:

$$E_{HH} = E_{об} + E_Q \,. \qquad (4.12)$$

Энергия $E_{HH}$ меняется с расстоянием, как показано на рис. 4.17.

Характер взаимодействия между атомами зависит от знака спиновых чисел электронов. Электроны в разных атомах могут характеризоваться одинаковыми по знаку спинами: $s_A = +{}^1/_2$, $s_B = +{}^1/_2$, или $s_A = -{}^1/_2$, $s_B = -{}^1/_2$. В этом случае энергия взаимодействия $E_{HH}$ между атомами всегда положительна. При уменьшении расстояния $r_{HH}$ между атомами растет сила отталкивания и химическая связь не образуется (рис. 4.17, кривая *1*).

Если спиновые числа электронов в атомах противоположны по знаку, энергия взаимодействия $E_{HH}$ отрицательна, когда расстояние $r_{HH}$ между ядрами не слишком мало (рис. 4.17, кривая *2*). Атомы притягиваются и образуется химическая связь. На энергетической кривой в этом случае имеется минимум. Энергия, отвечающая минимуму энергетической кривой (рис. 4.17), равна прочности химической связи $E_c$. Для молекулы водорода квантово-механический расчет по методу ВС дает значение $E_c = 350$ кДж/моль. Расстояние, отвечающее минимуму энергетической кривой (см. рис. 4.17), равно длине химической связи $r_c$.

Для молекулы водорода по методу ВС получают $r_c = 80$ пм.

Таким образом, расчетные значения прочности и длины химической связи для водорода близки к экспериментальным: $E_c = 430$ кДж/моль, $r_c = 74$ пм. Отсюда можно сделать вывод, что положения метода ВС правильно отражают природу взаимодействий при образовании химической связи.

Квантово-механические рас-

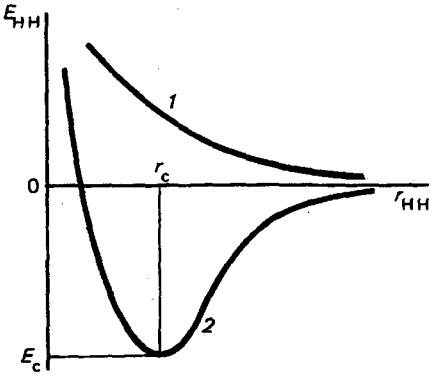



Рис. 4.17. Зависимость энергии взаимодействия $E_{HH}$ атомов водорода от межъядерного расстояния $r_{HH}$ (потенциальные кривые взаимодействия)

четы характеристик различных химических связей позволяют сформулировать следующие два основных положения метода ВС о природе химической связи.

**Химическая связь между двумя атомами возникает в результате перекрывания внешних атомных орбиталей путем обобщения (обмена) двух электронов, находящихся на этих орбиталях.**

Математически данное положение означает, что движение электронов в молекулах описывается волновой функцией $\psi$, равной произведению атомных волновых функций $\varphi_A$ и $\varphi_B$.

**Характеристики химической связи ($E_c$, $r_c$, $\alpha_c$, $\mu_c$) и ее природа определяются типом перекрывающихся орбиталей атомов.**

**Определение характеристик химической связи по методу ВС.** Из первого положения метода ВС следует, что валентность атома можно определить по энергетической диаграмме или электронной формуле внешней оболочки. Именно поэтому внешняя оболочка атома называется валентной. Для этого достаточно подсчитать число внешних орбиталей (квантовых ячеек), на которых находится по одному электрону.

Например, электронные формулы валентных оболочек для водорода, лития, углерода, азота, кислорода, фтора имеют вид H—$1s^1$, Li—$2s^1$, C—$2p_x^1 2p_y^1$, N—$2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, O—$2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$, F—$2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. В соответствии с 1-м положением метода ВС валентности H, Li и F равны единице, валентности C и O равны двум, валентность N равна 3. Это теоретическое предсказание подтверждается

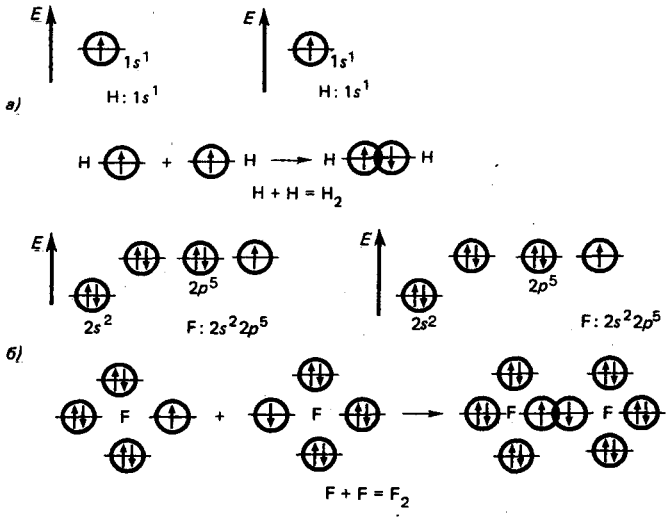
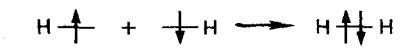



Рис. 4.18. Валентные схемы образования двухатомных молекул при взаимодействии атомов второго периода периодической системы элементов:
*а* — образование молекулы $H_2$; *б* — образование молекулы $F_2$

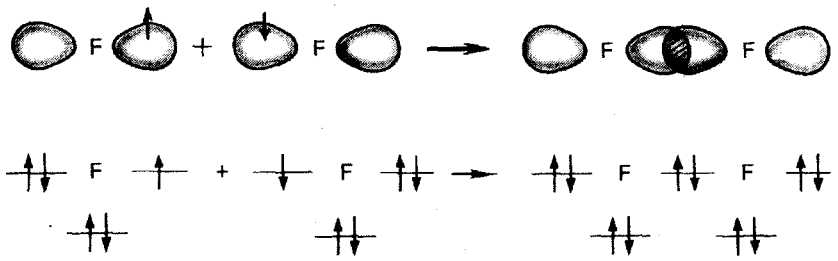
ется существованием соответствующих химических соединений. Валентные схемы их образования даны на рис. 4.18.

Выше подробно рассмотрено возникновение химической связи в молекуле $H_2$. У каждого атома H имеется лишь одна неполностью заполненная орбиталь: $1s^1$. По первому положению метода ВС атом водорода одновалентен и может соединиться только с одним атомом водорода (рис. 4.18, *а*). При этом образуется молекула $H_2$:




Еще один атом водорода не может присоединиться, так как для электрона 3-го атома в молекуле $H_2$ нет свободного «партнера» для обмена. Поэтому молекулы $H_3$ в природе не образуются. Отсюда становится понятным старое правило, согласно которому валентность водорода принимается равной единице.

По аналогичной схеме строится связь в молекуле $F_2$. Атом F имеет одну неполностью занятую орбиталь: $2p_z^1$. Следовательно, атом фтора одновалентен и может присоединить еще только один атом фтора (рис. 4.18, *б*). Образуется молекула $F_2$:




**Химическую связь между атомами, возникающую согласно методу ВС путем перекрывания атомных орбиталей и обобщения электронной пары, называют ковалентной.**

Хотя образование ковалентных связей в молекулах $H_2$ и $F_2$ по первому положению метода ВС происходит аналогичным путем, есть и очевидное различие. В случае $H_2$ перекрываются $1s$-орбитали, а в молекуле $F_2$ взаимодействуют $2p$-орбитали. В соответствии со 2-м положением ВС это приводит к различию характеристик связей H—H и F—F.

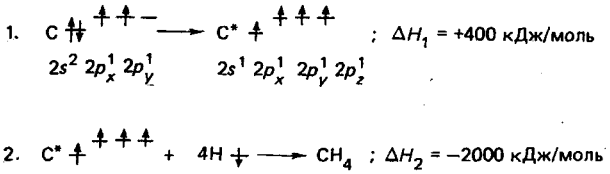
**Переменная валентность.** Метод ВС позволяет предсказать на основе строения атома не только валентность, но и объяснить также существование элементов с переменной валентностью. В качестве примера рассмотрим углерод.

В соответствии с формулой валентной оболочки $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ атом C двухвалентен. Это подтверждается существованием хорошо известного угарного газа CO — углерода (II) оксида. В газо-

вой фазе при высоких температурах обнаруживаются также молекулы $CH_2$. Но в большинстве органических веществ углерод четырехвалентен. В качестве самого простого примера можно привести метан $CH_4$.

Метод ВС объясняет существование разных валентностей углерода (2 и 4) и других элементов возможностью *возбуждения атома* при образовании химических связей.

Образование метана можно представить в виде двух стадий:




1-я стадия — возбуждение атома углерода в результате которого электрон с $2s$-подуровня переходит на $2p$-подуровень. В результате образуются четыре наполовину заполненные валентные орбитали и атом С, соответственно, становится четырехвалентным: $C^*(2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$. Этот процесс эндотермический: $\Delta H_1 = 400$ кДж/моль, т. е. энергетически невыгоден.

2-я стадия — реакция возбужденного атома С* с четырьмя атомами Н. Этот процесс экзотермический $\Delta H_2 = -2000$ кДж/моль и полностью компенсирует энергетические затраты на 1-й стадии.

Суммарный процесс образования метана экзотермический:

$$C + 4H \rightarrow CH_4; \quad \Delta H = -1600 \text{ кДж/моль}$$

Его энтальпия в соответствии с законом Гесса равна алгебраической сумме энтальпий 1-й и 2-й стадий:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -1600 \text{ кДж/моль}.$$

Средняя энергия С—Н связи соответственно равна

$$E_c = (C—H) = {}^1/_4 (\Delta H) = 400 \text{ кДж/моль}. \qquad (4.13)$$

**Длина химической связи.** Наиболее наглядная характеристика химической связи — длина химической связи $r_c$. Химическая связь образуется в результате частичного перекрывания валентных орбиталей. Очевидно, что длина связи $r_c$ должна быть примерно равной сумме орбитальных радиусов, связываемых атомы А и В:

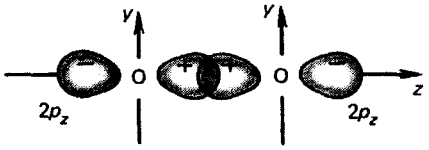
$$r_c (A—B) = r_{op} (A) + r_{op} (B). \qquad (4.14)$$

В табл. 4.2 приведены значения $r_c$, рассчитанные по формуле 4.14. Значения орбитальных радиусов для разных атомов взяты из табл. 4.1. В табл. 4.2 приведены также измеренные опытным путем длины связей $r_{AB}$. Экспериментальные и рассчитанные значения во многих случаях хорошо согласуются. Это — еще

одно очевидное подтверждение правильности основных положений метода ВС.

**Кратные связи.** Образование кратных (двойных и тройных) связей также находит объяснение в методе ВС. Например, образование связей в молекуле кислорода $O_2$ объясняется следующим образом.

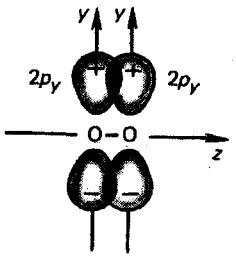
Электронная формула $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ валентной оболочки атома О указывает на возможность образования двух связей с помощью орбиталей $2p_y$ и $2p_z$. При взаимодействии двух атомов кислорода одна связь образуется в результате перекрывания их орбиталей $2p_z$ вдоль оси $z$:




Такая связь называется σ-связью (буква сигма σ — греческий аналог латинской $s$). Связи такого же типа образуются в молекулах $H_2$, $F_2$, HCl.

**σ-Связью называют химическую связь, которая образуется в результате перекрывания валентных орбиталей на прямой, соединяющей ядра этих атомов.**

Вторая связь между атомами кислорода образуется в результате бокового перекрывания орбиталей $2p_y$:




Боковое перекрывание не противоречит принципам метода ВС. Такая химическая связь называется π-связью (буква пи π — греческий аналог латинской буквы $p$). Тот же тип связи в молекулах этилена, бензола.

**π-Связью называют химическую связь между атомами, которая образуется в результате перекрывания валентных орбиталей вне прямой, проходящей через ядра этих атомов.**

Таким образом, две химические связи с молекуле кислорода, обозначаемые традиционно двумя черточками O═O, с точки зрения метода ВС имеют разную природу. Одна из связей σ, другая π (рис. 4.19). Прочность двойной связи $E_c$ (O═O) = 490 кДж/моль

существенно выше прочности одинарной связи $E_c$(H—H) = = 430 кДж/моль.

Таблица 4.2. **Основные характеристики некоторых химических связей**

| Связь | Длина (эксперимент) $r_c$, пм | Длина (расчет) $r_c$, пм | Прочность $E_c$, кДж/моль | Полярность $\mu_c$, $D$ |
|---|---|---|---|---|
| | | **Одинарные** | | |
| H—H | 74 | 106 | 432 | 0,0 |
| H—C | 110 | 115 | 414 | 0,1 |
| H—N | 101 | 104 | 440 | 1,3 |
| H—O | 97 | 98 | 464 | 1,5 |
| H—F | 92 | 93 | 565 | 1,9 |
| H—S | 133 | 134 | 380 | 0,7 |
| H—Cl | 127 | 126 | 428 | 1,0 |
| C—C | 154 | 124 | 347 | 0,0 |
| C—O | 143 | 107 | 334 | 1,2 |
| H—Cl | 177 | 135 | 326 | 1,9 |
| N—N | 146 | 104 | 160 | 0,0 |
| O—O | 148 | 90 | 210 | 0,0 |
| | | **Двойные** | | |
| >C=C< | 133 | | 610 | 1,0 |
| >C=O | 123 | | 690 | 2,7 |
| | | **Тройные** | | |
| —C≡C— | 120 | | 830 | 0,0 |
| C≡O | 113 | | 1070 | 0,1 |
| N≡N | 110 | | 942 | 0,0 |

При наличии трех валентных $p$-орбиталей, помимо одной σ-связи могут образоваться еще две π-связи. В результате между атомами образуется тройная связь. Примером может быть молекула азота N≡N (электронная формула атома N: $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)

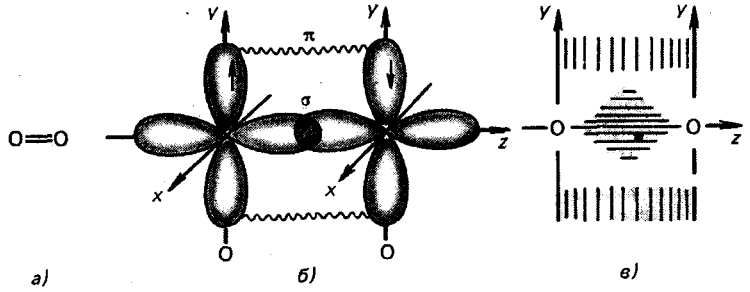



Рис. 4.19. Кратные связи, возникающие при образовании молекулы дикислорода $O_2$ согласно методу ВС:

*а* — традиционное изображение двойной связи в молекуле $O_2$; *б* — образование двойной связи в результате перекрывания $2p_x$- и $2p_z$-АО атомов O; *в* — пространственное распределение электронной плотности в молекуле $O_2$

и молекула ацетилена H—C≡C—H (электронная формула возбужденного атома C*: $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$).

Необходимо иметь в виду, что с увеличением кратности длина химической связи уменьшается. Длина C—C-связи в этане $r$(C—C) = 153 пм, в этилене $r$(C=C) = 134 пм, в ацетилене $r$(C≡C) = 121 пм. Прочности этих связей соответственно возрастают: 370, 720, 760 кДж/моль.

**Валентный угол.** Помимо расчета прочности $E_c$ и длины связи $r_c$, важным результатом метода ВС является также предсказание валентных углов.

В соответствии со 2-м положением метода ВС ориентация химических связей определяется типом перекрывающихся атомных орбиталей. *s*-Орбитали сферически симметричны и для них степень перекрывания одинакова по всем направлениям. Строго определенным образом ориентированы в пространстве *p*- и *d*-орбитали. Соответственно высокая степень перекрывания и сильная связь может обеспечиваться лишь по некоторым направлениям. Это — прямое следствие пространственно-квантованного движения электронов в атоме.

Наглядное представление о возникновении строго определенной ориентации химических связей дает образование молекулы воды. При сближении двух атомов водорода H ($1s^1$) с атомом кислорода O ($2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$) 1*s*-орбиталь одного из атомов H перекрывается с $2p_y$-орбиталью кислорода и образуется вторая связь O—H (рис. 4.20). $p_y$- и $p_z$-Орбитали ориентированы в пространстве по осям *y* и *z*. Угол между осями равен 90°. Следовательно, в соответствии с методом ВС валентный угол в молекуле воды $\alpha_c = 90°$. Экспериментальное значение этого угла несколько выше $\alpha_c = 104°$. Для простой теории это очень хорошее предсказание. Имеющееся расхождение объясняется поляризацией связи.

**Гибридизация атомных орбиталей.** Таким образом, метод ВС простыми средствами позволяет объяснить возникновение и свойства химических связей во многих соединениях. Но в ряде случаев имеются явные расхождения экспериментальных данных и теоретических предсказаний метода в той его форме, которую предложили В. Гайтлер и Ф. Лондон.

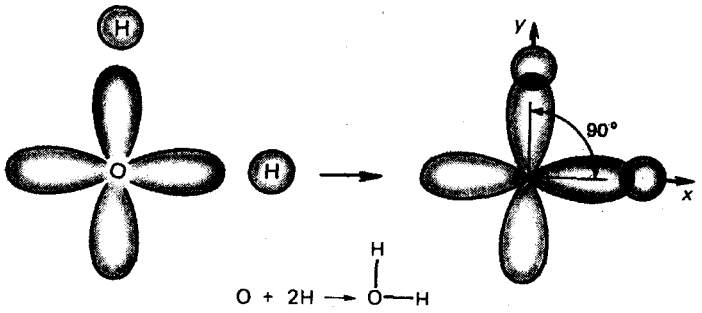



Рис. 4.20. Образование молекулы воды $H_2O$ согласно методу ВС

Наглядным примером может служить молекула метана $CH_4$, в которой углерод четырехвалентен. В соответствии с 1-м положением метода ВС четыре связи с атомами Н могут образоваться благодаря наличию четырех валентных орбиталей в возбужденном атоме С: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. При этом три связи С—Н, осуществляемые через орбитали $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$, равноценны и ориентированы по осям координат $x$, $y$, $z$. Валентные углы между этими связями должны равняться 90°. Четвертая связь С—Н осуществляется через $2s$-орбиталь и поэтому должна отличаться от остальных трех связей по своим характеристикам ($E_c$, $r_c$, $\alpha_c$ и $\mu_c$).

Оказывается, что предсказание метода ВС в данном случае противоречит хорошо известным фактам о равноценности четырех С—Н-связей в молекуле метана. Прочность, длина и полярность этих связей одинаковы. Углы между связями также одинаковы: $\alpha_c = 109{,}5°$. Характеристики С—Н-связей в молекуле метана таковы, что мысленно молекула может быть вписана в правильный тетраэдр. Атом углерода располагается в центре, атомы водорода — в вершине тетраэдра (рис. 4.21, *а*).

Выдающийся американский ученый нашего времени Л. Полинг (р. 1901) предложил усовершенствование метода ВС. Он выдвинул дополнительное положение о возможности гибридизации атомных орбиталей при образовании химических связей.

**Гибридизацией называют образование одинаковых по энергии и форме орбиталей атома в результате сложения различных по энергии и форме орбиталей при возбуждении этого атома.**

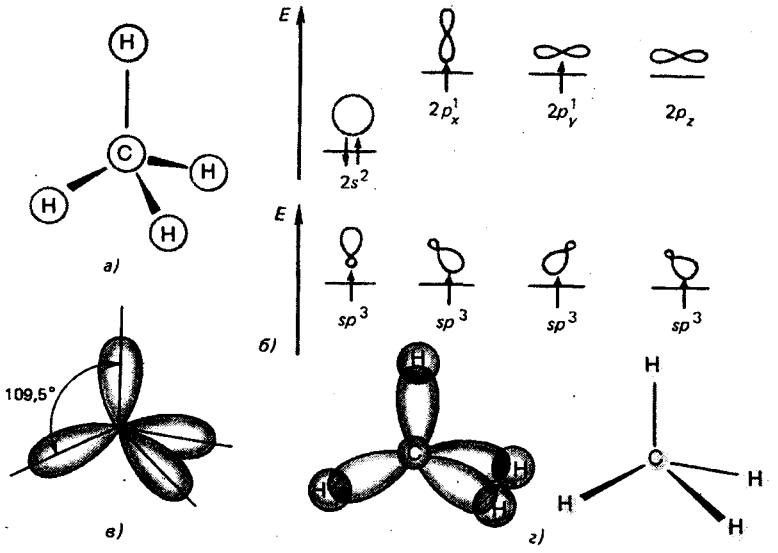



Рис. 4.21. Образование молекулы метана $CH_4$ в результате $sp$-гибридизации атомных орбиталей углерода:

*а* — пространственное строение молекулы $CH_4$ согласно экспериментальным данным; *б* — атомные орбитали углерода в основном и гибридизированном $sp^2$-состоянии; *в* — пространственное расположение $sp^3$-орбиталей; *г* — образование молекулы $CH_4$ согласно методу ВС

Математически положение Полинга означает, что при возбуждении атома движение электрона может происходить по орбиталям $\varphi_g$, вид которых определяется алгебраической суммой:

$$\varphi_g = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + \ldots, \qquad (4.15)$$

где $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_3$, ... . невозбужденные атомные орбитали $s$, $p$, $d$, $f$; $c_1$, $c_2$, $c_3$ — постоянные коэффициенты.

Число гибридных орбиталей $\varphi_g$ равно числу суммируемых орбиталей $\varphi_i$.

При образовании молекулы метана складываются 4 орбитали углерода $\varphi_i$: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ (рис. 4.21, *б*): $\varphi_g = sp^3 = 2s \pm 2p_x \pm \pm 2p_y \pm 2p_z$.

В результате получают 4 одинаковые по форме и энергии гибридные орбитали $\varphi_g$ с различной ориентацией в пространстве (рис. 4.21, *в*).

Название гибридных орбиталей определяется числом и типом складываемых орбиталей. В случае метана $\varphi_g = sp_xp_yp_z = sp^3$. Соответственно говорят, что имеет место *$sp^3$-гибридизация.*

Гибридные орбитали данного атома участвуют в образовании химической связи в соответствии с 1-м положением метода ВС так же, как и обычные: путем перекрывания и обмена электронами с орбиталями другого атома.

В частности, $sp^3$-орбитали атома углерода, перекрываясь с $1s$-орбиталями атомов водорода, образуют четыре одинаковые С—Н-связи метана (рис. 4.21, *г*). Валентный угол между связями α (HCH) оказывается равным 109,5°. Таким образом, метод ВС в модифицированной форме Полинга дает согласие с экспериментальными данными.

$sp^3$-Гибридизация углерода имеет место не только в метане, но и в молекулах других предельных углеводородов — гомологов метана. Кроме углерода $sp^3$-гибридные орбитали могут иметь атомы других элементов, например бора, азота, кремния.

При образовании непредельных соединений углерода с двойными связями происходит *$sp^2$-гибридизация:*

$$\varphi_g = sp^2 = 2s \pm 2p_x \pm 2p_y.$$

В этилене $C_2H_4$ каждый атом углерода имеет три $sp^2$-гибридные орбитали и одну негибридизированную $2p_z$-орбиталь (рис. 4.22, *а*). $sp^2$-Орбитали лежат в одной плоскости. Их «лопасти», ориентированы под углом 120° друг к другу. Атомы углерода связаны двойной связью. Одна связь $\sigma sp^2$ образуется путем перекрывания $sp^2$-орбиталей на прямой, соединяющей ядра атомов С, другая связь $\pi p$ возникает в результате перекрывания негибридизированных $p$-орбиталей вне этой прямой (рис. 4.22, *б*). Четыре атома водорода образуют одинарные σ-связи путем перекрывания $1s$ и $sp^2$-орбиталей.

Таким образом, на основе метода ВС можно сделать ряд предсказаний. Шесть атомов молекулы этилена $C_2H_4$ лежат в одной плоскости. Валентные углы α (CCH) и α (HCH) одинаковы и равны 120°. В производных этилена замещающие атомы также лежат в одной плоскости. Прочность π-связи велика ($E_\pi \approx 350$ кДж/моль).

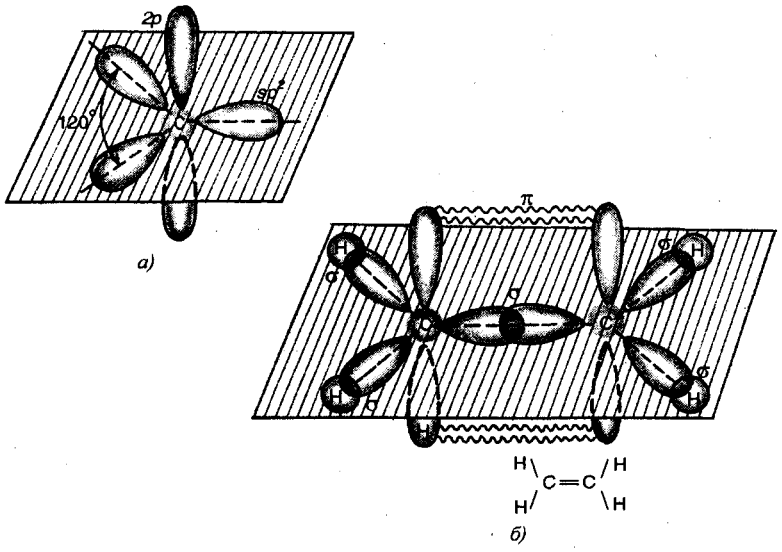



Рис. 4.22. Образование молекулы этилена $C_2H_4$ в результате $sp^2$-гибридизации атомных орбиталей углерода:
*а* — атомные *p*- и $sr^2$-орбитали углерода в гибридизированном $sp^2$-состоянии;
*б* — образование молекулы $C_2H_4$ согласно методу ВС

Поэтому в обычных условиях вращение около С—С-связи не происходит. В результате возможно существование геометрических *цис-* и *транс*-изомеров. Эти теоретические предсказания согласуются с экспериментальными измерениями.

По схеме, описанной для этилена, двойная связь может образоваться между атомами разных элементов. Например, связь C=O в кетонах и альдегидах. При образовании ацетилена (этина) $C_2H_2$ и его производных с тройными связями происходит *sp*-гибридизация: $\varphi_y = sp = 2s \pm 2p_x$.

В ацетилене каждый атом углерода имеет две *sp*-гибридные орбитали и две негибридизованные ($2p_y$ и $2p_z$) орбитали (рис. 4.23, *а*). *sp*-Орбитали ориентированы по оси *x* в противоположных направлениях. Атомы углерода связаны тройной связью (рис. 4.23, *б*). Одна связь $\sigma sp$ образуется путем перекрывания *sp*-орбиталей на прямой, соединяющей ядра атомов С. Две другие $\pi p$-связи возникают в результате перекрывания негибридизованных *p*-орбиталей вне этой прямой. Два атома водорода образуют одинарные σ-связи путем перекрывания 1*s*- и 2*p*-орбиталей.

Для ацетилена $C_2H_2$ метод ВС прогнозирует линейную форму молекулы, при которой все четыре атома лежат на одной прямой. Все валентные углы равны 180°. Тройная связь должна быть более прочной, чем двойная. Эти предсказания подтверждаются экспериментом.

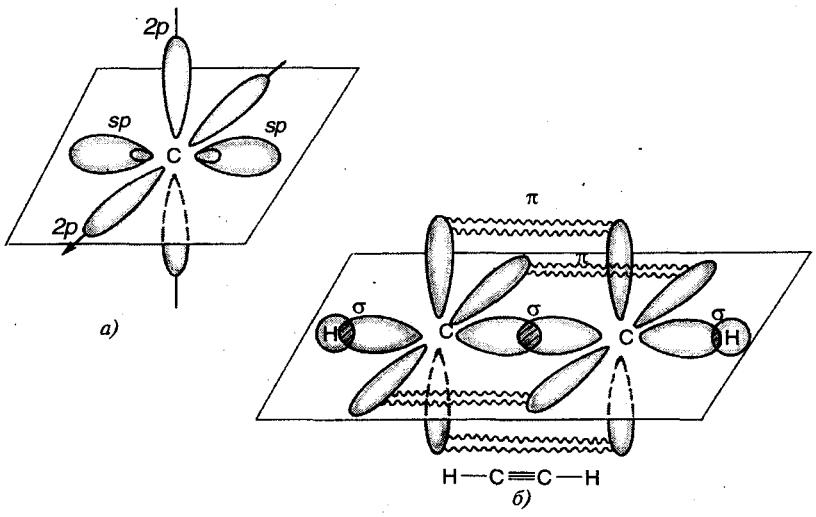



Рис. 4.23. Образование молекулы ацетилена $C_2H_2$ в результате *sp*-гибридизации атомных орбиталей углерода:

*а* — атомные *p*- и *sp*-орбитали углерода в гибридизированном *sp*-состоянии; *б* — образование молекулы $C_2H_2$ согласно методу ВС

## 4.7. Метод молекулярных орбиталей (МО)

При теоретическом изучении природы химической связи в различных молекулах и молекулярных ионах обнаруживается ряд фактов, не находящих объяснения в рамках метода ВС.

Важными с биологической точки зрения примерами являются молекулы дикислорода $O_2$, супероксид-иона $O_2^-$ и озона (трикислорода) $O_3$.

Проведенный выше анализ электронного строения молекулы $O_2$ по методу ВС показывает, что связь между атомами О двойная: одна $\sigma p$-связь и одна $\pi p$-связь. Каждая связь обусловлена парой электронов со спиновыми числами противоположного знака, т. е. в молекуле $O_2$ согласно методу ВС нет неспаренных электронов. Такая молекула должна быть химически инертной. Очевидно, что этот вывод противоречит высокой химической активности дикислорода, наблюдаемой в различных реакциях. Измерения магнитных свойств кислорода показывают, что причиной активности является наличие в молекуле $O_2$ двух неспаренных электронов. Такие молекулы называются бирадикалами. Очевидно, что для рассмотрения молекул с подобными свойствами метод ВС неприменим.

Супероксид-ион $O_2^-$ играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах внутри живых клеток. Предполагается, что увеличенное по сравнению с нормой содержание этих

частиц в ткани может способствовать образованию злокачественных опухолей.

Образуется супероксид-ион в результате восстановления молекулы кислорода:

$$O_2 + M^z \longrightarrow O_2^- + M^{z+1}$$

где $M^z$ — ион металла, содержащийся в одном из клеточных ферментов.

Магнитные измерения показывают, что ион $O_2^-$ является радикалом, т. е. частицей с одним неспаренным электроном. Поэтому ион $O_2^-$ называют анионом-радикалом. С позиций метода ВС нельзя объяснить восстановление молекулы $O_2$ с образованием иона $O_2^-$.

Трехатомная форма кислорода — озон — хорошо известна. Велика роль этого газа в биосфере. Малые количества озона можно использовать для стерилизации атмосферы в помещениях. Бактерицидное действие озона определяется его сильными окислительными свойствами. С помощью метода ВС нетрудно построить молекулу $O_3$ в виде правильного треугольника с одинарными связями между атомами кислорода. Такие связи могут образоваться в результате перекрывания $sp^2$- или $sp^3$-гибридных орбиталей. Однако экспериментальные измерения опровергают этот прогноз.

Молекула озона имеет форму равнобедренного треугольника с тупым углом при вершине 117°:




Основание треугольника (227 пм) в 1,8 раза длиннее его боковых сторон (127 пм). Все говорит о том, что три пары электронов идут на образование двух одинаковых связей О—О длиной 127 пм и прочностью 70 кДж/моль. Метод ВС не может объяснить наблюдаемую структуру молекулы $O_3$. Чтобы согласовать эксперимент и теорию, в этом случае следует предположить, что одна из трех электронных пар равномерно распределена по всей молекуле $O_3$ или, как говорят, *делокализована*.

Другим важным случаем делокализации электронов, необъяснимым на основе метода ВС, является молекула бензола $C_6H_6$. Из экспериментальных данных известно, что эта молекула имеет плоское строение. Ядра атомов углерода лежат в вершинах правильного шестиугольника. Строение и химические свойства молекулы бензола можно объяснить, предположив $sp^2$-гибридизацию атомов углерода и делокализацию трех электронных пар.

Делокализация электронов с точки зрения квантовой механики означает, что электроны в молекулах совершают движение по всей молекуле, а не только в пределах какого-то одного («своего») атома.

**Волновую функцию $\Psi(x, y, z)$, определяющую область наиболее вероятного нахождения и энергетический уровень электрона в молекуле, называют молекулярной орбиталью (МО).**

Теория, использующая представление о молекулярных орбиталях для расчета различных характеристик молекул, получила название *метода молекулярных орбиталей* (МО).

Метод МО находит широкое применение для прогнозирования химических свойств самых различных соединений, в том числе и тех, для которых неприменим метод ВС. Отсюда не следует делать поспешный вывод, что метод МО «хороший», а метод ВС — «плохой».

Любая теория хороша для определенного круга явлений и фактов, если, конечно, она не противоречит законам физики и химии. Но человеческие знания постоянно обновляются, накапливается новая информация. Появляются факты, которые теория не может объяснить. Тогда разрабатывается новая теория, применимая к более широкому кругу явлений. Таков закон развития человеческого познания: от относительной истины к абсолютной. Так было, например, с механикой Ньютона, на смену которой пришла квантовая механика. То же можно сказать и о методе молекулярных орбиталей. Этот метод более общий. С его помощью можно показать, когда применим метод ВС, а когда нет.

Математическая сущность метода МО заключается в построении молекулярных орбиталей на основе орбиталей атомов, образующих молекулу. Пусть молекула состоит из атомов А, В, С с атомными орбиталями $\varphi_A$, $\varphi_B$, $\varphi_C$. Тогда волновая функция молекулы или, что то же самое, молекулярная орбиталь может быть представлена в виде алгебраической суммы:

$$\psi_\nu = \varphi_A \pm \varphi_B \pm \varphi_C. \qquad (4.16)$$

Данная сумма называется *линейной комбинацией атомных орбиталей* (ЛКАО), а сокращенно называют метод МО ЛКАО. Найденную таким способом волновую функцию $\psi_\nu$ подставляют в уравнение Шредингера и находят соответствующий энергетический уровень $E_\nu$ молекулы.

Методом МО ЛКАО получают квантово-механическое описание движения электронов в молекуле: набор молекулярных орбиталей $\psi_\nu$ и соответствующих им уровней энергий $E_\nu$. С помощью этого набора можно рассчитать прочность, длину и ориентацию химических связей.

**Молекула водорода. Связывающие и разрыхляющие орбитали.** В удаленных друг от друга атомах водорода $H_A$ и $H_B$ принадлежащие им два электрона независимы. Каждый из электронов находится на 1*s* атомной орбитали «своего» атома. При постепенном сближении ядро каждого атома начинает все сильнее притягивать электрон, первоначально связанный только с другим атомом. Если межъядерное расстояние становится рав-

ным или близким удвоенному орбитальному радиусу $2r_{op}$, оба электрона оказываются связанными с обоими ядрами. Вместо двух первоначальных $1s$ атомных орбиталей возникают молекулярные орбитали. Очевидно, что график зависимости энергии взаимодействия между атомами H от расстояния $r$ должно иметь тот же вид, что и график на рис. 4.17.

Какие предположения можно сделать относительно вида молекулярной орбитали (МО, волновая функция $\psi$)?

Если электрон находится вблизи ядра атома $H_A$, естественно предположить, что МО сходна с его атомной орбиталью (АО, волновая функция $\varphi_A$) этого атома. Соответственно, если электрон оказывается вблизи ядра атома $H_B$, МО сходна с атомной орбиталью $\varphi_B$. Таким образом, движение электрона в молекуле характеризуется попеременно атомными орбиталями $\varphi_A$ и $\varphi_B$. Следовательно, МО приблизительно равна линейной комбинации (сумме или разности) этих двух АО.

Сложение двух атомных орбиталей в соответствии с уравнением (4.16) дает молекулярную орбиталь:

$$\psi_b = \varphi_A + \varphi_B. \qquad (4.17)$$

Граничная поверхность этой МО напоминает эллипсоид. Это означает, что движение электронов в молекуле водорода охватывает оба ядра. Электроны большую часть времени находятся между ядрами. Такой характер движения способствует притяжению атомов и образованию молекулы. Индекс $b$ (первая буква английского слова bonding — связывание) функции $\psi_b$ означает, что МО связывает атомы. Орбиталь $\psi_b$ соответственно называется *связывающей орбиталью*.

Сложение двух АО графически изображается так, что граничная поверхность МО представляет результирующую от перекрывания граничных поверхностей индивидуальных атомных орбиталей (рис. 4.24). Знак «+» на изображении МО означает, что волновая функция $\psi_b$ в этой области пространства всюду положительна и, следовательно, не имеет узла.

С помощью уравнения Шредингера можно показать, что помимо связывающей орбитали $\psi_b$ в молекуле $H_2$ должна быть вторая молекулярная орбиталь $\psi_a$. В этом случае линейная ком-

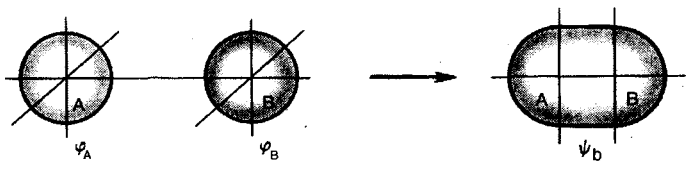



Рис. 4.24. Образование связывающей молекулярной орбитали $\psi_в = \varphi_A + \varphi_B$ при взаимодействии двух атомов водорода согласно методу МО

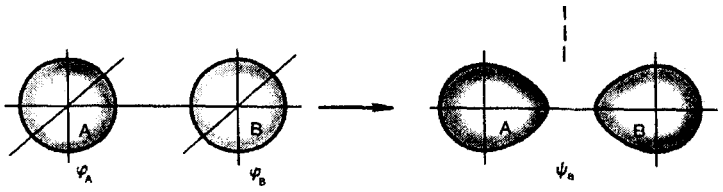



Рис. 4.25. Образование разрыхляющей (антисвязывающей) молекулярной орбитали $\psi_a = \varphi_A - \varphi_B$ при взаимодействии двух атомов водорода согласно методу МО

бинация 1*s* атомных орбиталей получается вычитанием одной АО из другой:

$$\psi_a = \varphi_A - \varphi_B. \qquad (4.18)$$

Вычитание функций приводит к изменению формы и знака граничных поверхностей (рис. 4.25). Следовательно, характер движения электронов меняется. Для молекулярной орбитали $\psi_a$ вероятность нахождения электронов посредине между ядрами A и B равна нулю. Это означает, что МО имеет узловую плоскость, показанную на рис. 4.25 пунктиром.

Электроны на орбитали $\psi_a$ двигаются в среднем дальше от любого из ядер, чем в изолированных атомах. Следовательно, система из отдельных атомов находится в более выгодном энергетическом состоянии, чем те же атомы в молекуле. Взаимодействие электронов на орбитали $\psi_a$ приводит к отталкиванию атомов. Поэтому молекулярная орбиталь (или волновая функция) $\psi_a$ называется *разрыхляющей* или *антисвязывающей* орбиталью. Индекс «а» (первая буква английского слова antibonding) функции $\psi_a$ означает отталкивание.

Таким образом, метод МО ЛКАО, примененный к двум АО водорода $\varphi_A$ и $\varphi_B$, дает две различные МО: $\psi_A$ и $\psi_B$. Согласно общим принципам квантовой механики каждой волновой функции отвечает соответствующий уровень энергий. Процесс образования молекулы на основе метода МО удобно представлять энергетической диаграммой (рис. 4.26). Горизонтальные черточки по краям диаграммы обозначают одинаковые энергии $E_A$ изолированных атомов. В середине диаграммы обозначены нижний уровень энергии $E_м$ для связывающей и верхний уровень $E_м^*$ для разрыхляющей орбитали молекулы.

Разность уровней энергии системы из двух изолированных атомов и нижнего уровня определяет энергию химической связи H—H:

$$E_{HH} = E_м - E_A.$$

Энергия $E_{HH}$ отрицательна (атомы притягиваются) и по значению близка к экспериментальной. Теоретическая длина связи

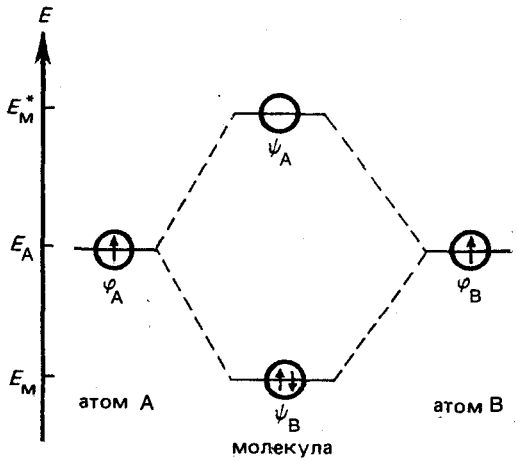



Рис. 4.26. Энергетическая диаграмма образования молекулы водорода $H_2$ согласно методу МО

H—H, как и в методе ВС, близка к сумме орбитальных радиусов $2r_{ор} = 100$ пм.

Одно из преимуществ метода МО по сравнению с методом ВС — возможность рассчитывать не только основной энергетический уровень молекулы $E_м$, но и уровень возбужденного состояния $E_м^*$. Это состояние, описываемое функцией $\psi_a$, называется возбужденным, поскольку для перевода электронов с уровня $E_м^*$ на уровень $E_м$ к молекуле необходимо подводить энергию, возбуждать ее.

Заполнение молекулярных уровней энергии электронами подчиняется тем же законам, что и заполнение атомных уровней: принцип минимальной энергии, принцип Паули, правило Гунда. В соответствии с указанными правилами 2 электрона молекулы водорода находятся на нижнем или основном энергетическом уровне. Их спиновые числа отличаются по знаку.

Преимущества метода МО особенно заметно проявляются при рассмотрении химической связи в соединениях многоэлектронных атомов.

**Молекула дикислорода $O_2$ и супероксид-ион $O_2^-$.** Метод МО, рассмотренный на примере водорода, относительно несложно распространить на двухатомные молекулы $Э_2$ и ионы $Э_2^-$ элементов Э второго периода, в частности $O_2$ и $O_2^-$.

Первый этап исследования химической связи в этих частицах состоит в построении молекулярных орбиталей по методу ЛКАО (рис. 4.27). Для линейных комбинаций используют $2s$- и $2p$-орбитали каждого из атомов $Э_A$ и $Э_B$, образующих молекулу. Соответствующие энергетические уровни и квантовые ячейки атомов изображены по краям вне штриховых прямых (рис. 4.27).

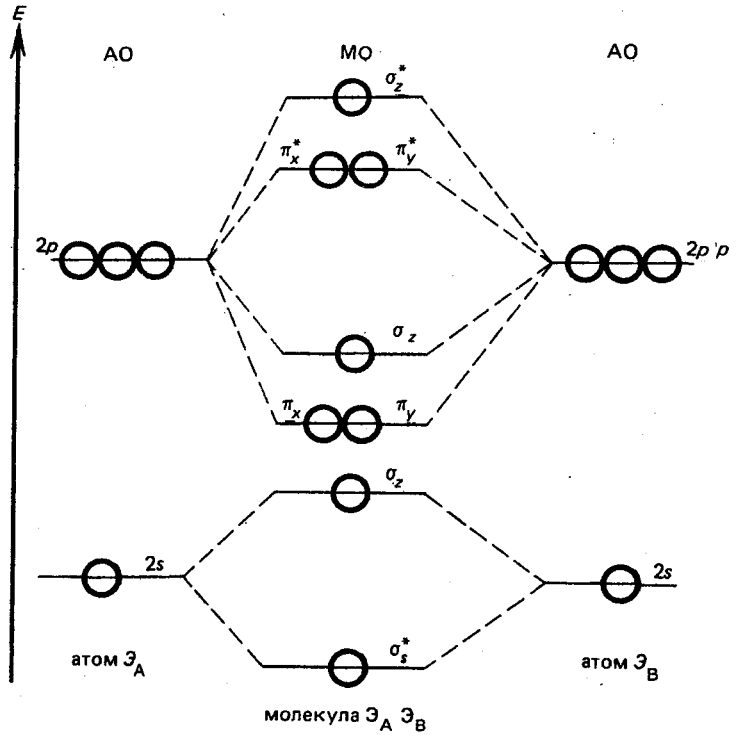



Рис. 4.27. Энергетическая диаграмма образования различных двухатомных молекул $Э_2$ согласно методу МО

Из восьми $2s$- и $2p$-атомных орбиталей можно построить восемь различных линейных комбинаций, дающих разные МО (рис. 4.28): $\sigma_s$, $\sigma_s^*$, $\sigma_p$, $\sigma_p^*$, $\pi_x$, $\pi_x^*$, $\pi_y$, $\pi_y^*$.

Две $2s$-орбитали атомов $Э_A$ и $Э_B$ могут быть скомбинированы в виде суммы. В результате получают связывающую $\sigma_s$-МО (рис. 4.28, *а*): $\psi_b = \sigma_s = 2s\,(Э_A) + 2s\,(Э_B)$. Эта комбинация АО дает увеличение вероятности нахождения электронов между ядрами, что соответствует притяжению атомов.

При комбинировании тех же $2s$-орбиталей в виде разности получают разрыхляющую $\sigma_s^*$-МО (рис. 4.28, *б*): $\psi_a = \sigma_s^* = 2s\,(Э_A) - 2s\,(Э_B)$. Волновая функция $\sigma_s^*$ на середине расстояния между ядрами обращается в нуль. Здесь проходит узловая плоскость. Это значит, что электроны большую часть времени находятся вне межъядерной области. Поэтому ядра не стягиваются друг с другом вследствие притяжения к электронам, а, наоборот, расталкиваются.

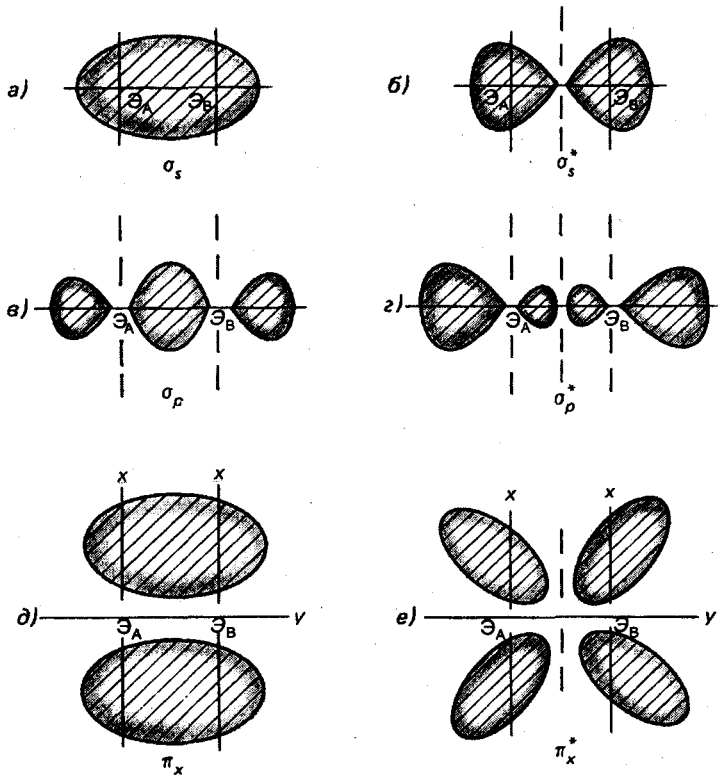



Рис. 4.28. Молекулярные орбитали двухатомных молекул $Э_2$:
*а* — связывающая $\sigma_s$-МО; *б* — разрыхляющая $\sigma_s^*$-МО; *в* — связывающая $\sigma_p$-МО; *г* — разрыхляющая $\sigma_p^*$-МО; *д* — связывающая $\pi_x$-МО; *е* — разрыхляющая $\pi_x^*$-МО

При рассмотрении линейных комбинаций $2p$-орбиталей удобно в качестве оси $z$ выбрать прямую, проходящую через ядра атомов $Э_А$ и $Э_В$. Очевидно, что $2p_z$-орбитали ориентированы вдоль оси $z$, а $2p_x$- и $2p_y$-орбитали ориентированы перпендикулярно этой оси.

Комбинация двух $2p_z$-АО в виде суммы дает связывающую $\sigma_p$-МО (рис. 4.28, *в*): $\sigma_p = 2p_z(Э_А) + 2p_z(Э_В)$. Эта орбиталь характеризует увеличение вероятности нахождения электронов между ядрами и, следовательно, притяжение атомов.

Разность $2p_z$-АО дает разрыхляющую $\sigma_p^*$-МО (рис. 4.28, *г*): $\sigma_p^* = 2p_z(Э_А) - 2p_z(Э_В)$. Взаимодействие электронов на этой МО приводит к увеличению энергии системы и ослаблению связи.

Суммирование $2p_x$-АО дает связывающую $\pi_x$-МО (рис. 4.28, *д*): $\pi_x = 2p_x(Э_А) + 2p_x(Э_В)$. Граничная поверхность этой молекулярной орбитали выглядит подобно растянутым поверхностям

исходных $2p_x$ атомных орбиталей. Максимумы вероятности нахождения электронов находятся выше и ниже узловой плоскости, проходящей через ось $z$. Волновая функция $\pi_x$ имеет в этих областях противоположные знаки. Электроны на $\pi_x$-МО способствуют притяжению атомов.

Комбинация $2p_x$-АО в виде разности образует разрыхляющую $\pi_x^*$-МО (рис. 4.28, *е*): $\pi_x^* = 2p_x\,(Э_А) - 2p_x\,(Э_В)$. Волновая функция в этом случае имеет две взаимно перпендикулярные узловые плоскости. Граничная поверхность представлена четырьмя овальными поверхностями, расположенными за пределами межъядерной области.

Из линейных комбинаций $2p_y$-АО получают пару МО: связывающую $\pi_y$ и разрыхляющую $\pi_y^*$. Эти орбитали аналогичны $\pi_x$ и $\pi_x^*$, но максимумы вероятности повернуты на 90° относительно оси $z$.

Вторым этапом метода МО является расчет уровней энергий молекулы. Каждой МО соответствует определенный энергетический уровень молекулы (см. рис. 4.27). Наиболее низко расположены уровни молекулярных орбиталей $\sigma_s$ и $\sigma_s^*$, скомбинированных из $2s$-АО. Выше лежат уровни МО, полученные из линейных комбинаций $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-АО. Энергетический уровень связывающей МО, полученной суммированием данных АО, всегда ниже уровня разрыхляющей МО, полученной вычитанием тех же АО.

Таким образом, наиболее устойчивыми состояниями электронов являются $\sigma_s$ и $\sigma_s^*$. Соотношение уровней для МО, скомбинированных из $p$-АО, зависит от того, какие атомы соединены в молекулу. Орбитали $\sigma_x$ молекул $O_2$ и $F_2$ более устойчивы, чем $\pi_x$ и $\pi_y$. Уровни энергии орбиталей $\pi_x$ и $\pi_y$ одинаковы. Такие уровни называют *вырожденными*. Выше расположены одинаковые уровни орбиталей $\pi_x$ и $\pi_y$. Наибольшей энергией характеризуется орбиталь $\sigma_s^*$.

Заполнение квантовых ячеек молекулы проводится по тем же правилам, что и для атомов.

Электронная конфигурация валентной оболочки каждого атома кислорода $2s^2 2p^4$. Следовательно, химическая связь в молекуле $O_2$ определяется 12 электронами. Восемь электронов занимают связывающие МО $\sigma_s$, $\sigma_x$, $\pi_x$ и $\pi_y$. Четыре электрона находятся на разрыхляющих МО $\sigma_s^*$, $\pi_x^*$ и $\pi_y^*$. Электронная конфигурация молекулы $O_2$ (см. рис. 4.28, *б*): $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$.

Важно отметить, что по правилу Гунда на вырожденных МО $\pi_x^*$ и $\pi_y^*$ находится по одному электрону. Такой теоретический результат метода МО согласуется с данными о бирадикальном характере и магнитных свойствах молекулы $O_2$. Метод ВС не давал объяснения этим экспериментальным фактам. В методе МО вместо кратности связи вводят понятие *порядок химической связи*.

**Порядок химической связи по методу МО определяется как величина, равная полуразности числа электронов на связывающих $N_b$ и разрыхляющих $N_a$ орбиталях.**

Порядок связи равен

$$^1/_2 (N_b - N_a). \qquad (4.19)$$

В молекуле дикислорода $N_b - N_a = 8 - 4 = 4$. Следовательно, по теории МО атомы кислорода соединены двойной связью. Это согласуется с классическими представлениями о двухвалентности кислорода. Прочность связи $E_c = 490$ кДж/моль, длина $r_c = 121$ пм.

С помощью метода МО нетрудно объяснить образование супероксид-иона $O_2^-$. В этом ионе на один электрон больше, чем в молекуле $O_2$. Дополнительный электрон по правилу минимума энергии поступает на $\pi_x^*$- или $\pi_y^*$-орбиталь. В результате получается конфигурация аниона $O_2^-$: $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^1$.

Здесь один неспаренный электрон, поэтому молекулярный ион $O_2^-$ является радикалом. Порядок связи равен $^1/_2(8-5) = 1{,}5$, т. е. дробный. Возможность существования дробных связей отличает метод МО от метода ВС. Такое представление согласуется с энергетической характеристикой и длиной связей. В случае $O_2^-$ прочность связи $E_c = 390$ кДж/моль, т. е. на 100 кДж/моль меньше в $O_2$. Длина связи в ионе $O_2^-$ соответственно больше, чем в $O_2$: $r_c = 126$ пм.

**Молекула озона** $O_3$. Построение МО для многоатомных молекул проводится по той же схеме, что и для двухатомных. При составлении линейных комбинаций могут использоваться не только исходные $s$- и $p$-АО, но их гибриды $sp$, $sp^2$ и $sp^3$. Форма молекул определяется в основном ориентацией σ-связей.

При образовании молекулы озона $O_3$ происходит $sp^2$-гибридизация орбиталей центрального атома $O_{II}$ (рис. 4.29). Комбинация трех $sp^2$-АО центрального атома и двух $2p_z$-АО крайних атомов $O_I$ и $O_{III}$ дает две связывающие σ-МО и одну несвязывающую $n$-МО, расположенные в одной плоскости. Связывающие σ-МО локализованы между атомами $O_I$—$O_{II}$ и $O_{II}$—$O_{III}$ и ориентированы под углом 120°. Такой угол характерен для $sp^2$-гибридизации. Экспериментально определенный угол близок к теоретическому и равен 117°. Несвязывающая $n$-МО занята неподеленной электронной парой центрального атома $O_{II}$.

Помимо локализованных σ-МО и $n$-МО в молекуле озона имеются еще три π-орбитали.

π-МО образуются как линейные комбинации трех негибридизированных $2p_x$-орбиталей атомов кислорода. На π-молекулярных орбиталях находится 4 электрона: центральный атом ($O_{II}$) поставляет два электрона, внешние атомы ($O_I$—$O_{III}$) — по одному электрону.

Можно образовать следующие линейные комбинации:

$$\pi = 2p_x(O_I) + 2p_x(O_{II}) + 2p_x(O_{III}) \quad \text{(связывающая МО)}$$
$$n_\pi = 2p_x(O_I) + 2p_x(O_{III}) \quad \text{(несвязывающая МО)}$$
$$\pi^* = 2p_x(O_I) - 2p_x(O_x) + 2p_x(O_{III}) \quad \text{(разрыхляющая МО)}$$

Трем π-МО соответствуют 3 энергетических уровня. Нижний уровень отвечает π-МО, средний — $n_\pi$-МО и

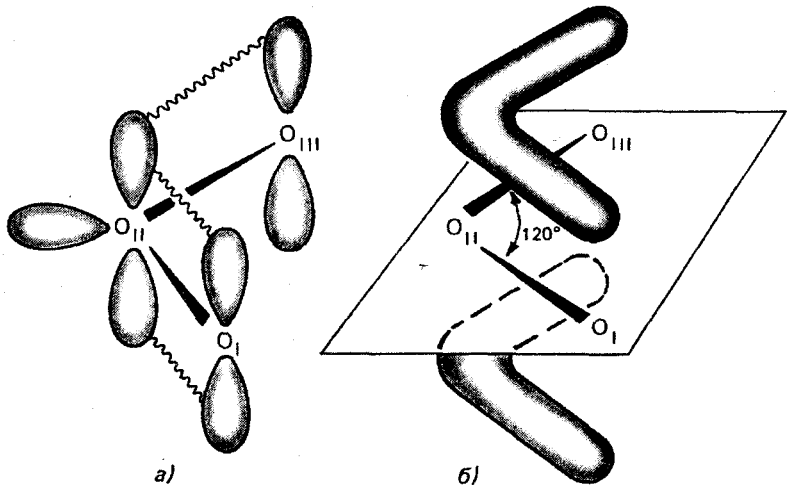



Рис. 4.29. Образование молекулы трикислорода $O_3$ (озона) согласно методу МО:
*а* — связывающие σ-МО; *б* — связывающие π-МО

верхний — π*. В соответствии с правилами заполнения на нижнем и среднем уровнях находятся по два электрона. Два *n*-электрона локализованы на концевых атомах молекулы $O_3$ и в связи не участвуют. Два π-электрона взаимодействуют со всеми тремя атомами О, способствуя их притяжению. Поэтому такая связь называется *делокализованной трехцентровой.*

Возможность образовать трех- и в общем случае многоцентровые связи является отличительной особенностью метода МО и не допускается в методе ВС.

В молекуле озона делокализованная связь между тремя атомами осуществляется двумя электронами вместо четырех, как должно быть по методу ВС. Поэтому такие связи называют электронно-дефицитными.

Хорошо известным примером молекулы с многоцентровой π-связью является бензол. Здесь делокализованная π-связь осуществляется шестью электронами между шестью атомами углерода. Соответствующая молекулярная орбиталь получается как сумма шести $2p_x$-АО.

**Водородная связь. Межмолекулярная и внутримолекулярная водородная связь.** Химические связи в молекулах обычно очень прочны, их энергия находится в пределах 100—150 кДж/моль. Кроме этого существуют так называемые водородные связи, прочность которых составляет 10—40 кДж/моль. Длина этих связей соответственно 270—230 пм.

**Водородной связью между атомами $Э_A$ и $Э_B$ называют взаимодействие, осуществляемое атомом водорода, соединенным с $Э_A$ или $Э_B$ химической связью.**

Изображение водородной связи в общем случае имеет вид: $Э_А—H\cdots Э_В$.

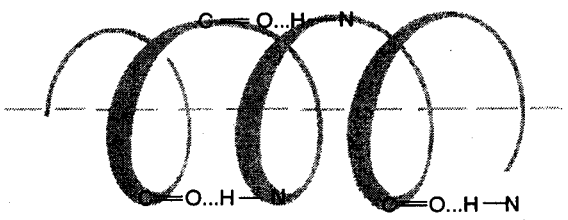



Рис. 4.30. Спиральная структура белковой молекулы

Очевидно, что водородная связь трехцентровая, так как в ее образовании принимают участие три атома. Для возникновения такой связи необходимо, чтобы атомы $Э_А$ и $Э_В$ обладали большой электроотрицательностью. Это атомы наиболее отрицательных элементов: азота (ОЭО = 3,0), кислорода (ОЭО = 3,5), фтора (ОЭО = 4,0) и хлора (ОЭО = 3,0). Водородная связь образуется в результате комбинации 1*s*-АО водорода и двух 2*p*-АО атомов $Э_А$ и $Э_В$. 2*p*-орбитали ориентированы вдоль одной прямой. Поэтому водородная связь линейная.

Водородную связь называют: 1) ***внутримолекулярной***, если атомы $Э_А$ и $Э_В$, соединенные этой связью, принадлежат одной и той же молекуле; 2) ***межмолекулярной***, если атомы $Э_А$ и $Э_В$ в разных молекулах.

Внутримолекулярные водородные связи играют важнейшую биологическую роль, так как определяют, например, спиральную структуру полимерных молекул белков. В белках — это связи N—H···O между аминокислотными остатками (рис. 4.30).

Не менее важны межмолекулярные водородные связи. С их помощью соединены цепи нуклеиновых кислот, образующих двойную спираль. Здесь имеются два типа связей между нуклеиновыми основаниями N—H···N и N—H···O (рис. 4.31).

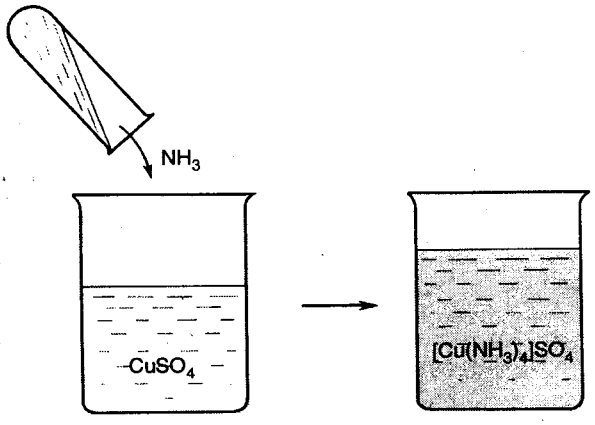



Рис. 4.31. Проведение реакции образования тетраминмедь(II)сульфата $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

Средняя кинетическая энергия теплового движения молекул имеет значение порядка $^3/_2RT$. При температуре человеческого тела 37 °С (310 К) это составляет около 4 кДж/моль. Прочность водородных связей находится в пределах 10—40 кДж/моль. Поэтому они достаточно прочны, чтобы выдерживать постоянные удары окружающих молекул и обеспечивать постоянство формы полимерных биологических структур. Вместе с тем при ударах активных молекул водородные связи периодически разрываются, затем вновь восстанавливаются, обеспечивая протекание различных процессов жизнедеятельности.

Рассмотренные примеры наглядно иллюстрируют более широкий круг применения метода МО ЛКАО, чем метода ВС. Тем не менее метод ВС может успешно использоваться для прогнозирования свойств и строения многих веществ и в том числе комплексных соединений.

### 4.8. Комплексные соединения

Начало классической теории валентности положено немецким ученым Ф. Кекуле (1829—1896). Одно из ключевых положений классической теории — постоянство валентности элементов и насыщаемость химической связи. На этой основе в середине XIX в. был разработан наглядный метод записи строения молекул с помощью черточек — связей между латинскими символами элементов. Например, кислород O=O, вода H—O—H. Этот метод широко используется до настоящего времени.

Несмотря на простоту, классическая теория валентности позволяет объяснить и предсказать множество химических фактов и явлений. Метод валентных связей является, по существу, переводом правил валентности на язык квантовой химии. Но, как и другие теоретические представления химии, теория валентности имеет ограниченный круг применения.

Камнем преткновения для теории валентности явилась многочисленная группа веществ, в которых элементы проявляют переменную валентность. Особенно многочисленными представителями этой группы являются комплексные соединения. Комплексные соединения — это, как правило, ярко окрашенные солеобразные вещества, известные химикам еще с XVIII в. Одними из первых были открыты разноцветные комплексные соли железа и кобальта. Весьма существенно, что многие биокатализаторы — ферменты также являются комплексными соединениями. Изучением таких соединений занимается бионеорганическая химия.

Исходя из представлений классической теории двухвалентная медь Cu(II) должна давать соли типа $CuSO_4$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$ и т. д. Оказалось, что помимо средней соли $CuSO_4$ (бледно-голубые кристаллы) существует комплексная соль состава $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ (синие кристаллы).

Образование комплексной соли легко наблюдать, добавив к голубому водному раствору $CuSO_4$ аммиак. При этом бледно-голубой раствор почти мгновенно приобретает красивый ярко-синий цвет (рис. 4.32). Интересно, что такой же цвет имеют содержащие медь белки — гемоцианин и церулоплазмин.

**Координационная теория Вернера.** Строение комплексных соединений, или просто комплексов, раскрыл швейцарский ученый А. Вернер в 1893 г. Многие положения его теории легли в основу современных представлений о структуре комплексов.

**В молекулах комплексных соединений выделяют *центральный атом* или ион M и непосредственно связанных с ним *n*-молекул (или ионов) L, называемых *лигандами*.**

Центральный атом с окружающими его лигандами образуют *внутреннюю сферу* комплекса $ML_n$. Помимо лигандов в состав комплекса могут входить $m$ других частиц X, непосредственно не связанных с центральным атомом. Частицы X образуют *внешнюю сферу* комплекса.

Общая запись формулы комплексного соединения имеет вид: $[ML_n]X_m$, где M — центральный атом; L — лиганд; X — внешнесферная частица (молекула или ион); в квадратные скобки заключены частицы внутренней сферы.

Центральный атом *координирует* лиганды, геометрически правильно располагая их в пространстве. Поэтому комплексные соединения часто называют *координационными*. Число $n$ лигандов соответственно называется *координационным числом*, а внутренняя сфера — *координационной*.

Формулу комплекса меди с аммиаком $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ в соответствии с общими правилами можно записать в виде $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Здесь ион меди Cu — центральный атом. Лигандами являются молекулы аммиака $NH_3$. Координационное число $n = 4$. Во внешнюю сферу входит сульфат-анион $SO_4^{2-}$.

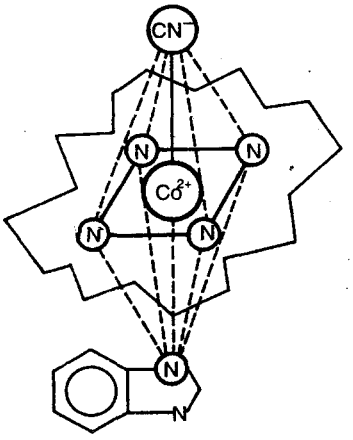



Рис. 4.32. Строение молекулы цианокобалоамина (витамина $B_{12}$)

Известны многие другие комплексные соли меди (II), например $K_2[Cu(OH)_4]$, $K_2[CuBr_4]$. В этих солях $n = 4$. Во внутреннюю сферу в качестве лигандов входят анионы $OH^-$ и $Br^-$, во внешнюю — катионы $K^+$.

Наиболее прочные комплексы образуют *d*-элементы. Для жизнедеятельности человека особенно важны комплексные соединения Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo. Амфотерные *p*-элементы Al, Sn, Pb также образуют различные комплексы. Биогенные *s*-элементы Na, K, Ca, Mg могут образовывать непрочные комплекс-

ные соединения только с лигандами определенной структуры. Таким образом, способность к комплексообразованию — общее свойство химических элементов. В блоках периодической системы эта способность уменьшается примерно в следующем порядке: $f > d > p \gg s$.

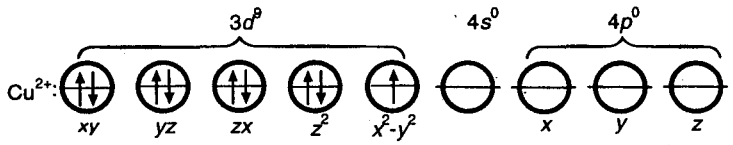
Для комплексных соединений разработана подробная номенклатура. Примеры названий по этой номенклатуре приведены в табл. 4.3 (Для L=$OH^-$ даны фрагменты комплексных соединений.)

Таблица 4.3. **Константы устойчивости и стандартные энергии Гиббса образования комплексных соединений в водных растворах при 298 К**

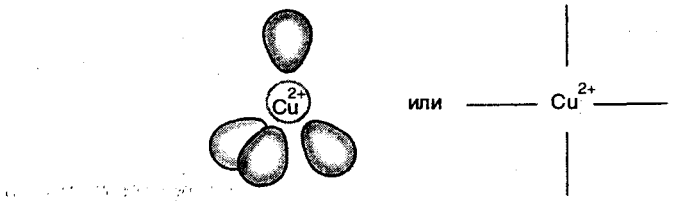
| Комплекс | Номенклатурное название | $K_y = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$ | $\Delta G°$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| | L = $NH_3$ | | |
| $Ag(NH_3)_2^+$ | диамминсеребро (I) | $1 \cdot 10^8$ | —45,6 |
| $Cu(NH_3)_4^{2+}$ | тетраамминмедь (II) | $1 \cdot 10^{12}$ | —68,4 |
| $Co(NH_3)_6^{2+}$ | гексаамминкобальт (II) | $1 \cdot 10^5$ | —28,5 |
| | L = $OH^-$ | | |
| $Fe(OH)^{2+}$ | гидроксожелезо (III) | $1 \cdot 10^{11}$ | —62,7 |
| $Co(OH)^+$ | гидроксокобальт (II) | $2{,}5 \cdot 10^4$ | —25,0 |
| $Fe(OH)^+$ | гидроксожелезо (II) | $1 \cdot 10^7$ | —40,0 |
| $Cu(OH)^+$ | гидроксомедь (II) | $1 \cdot 10^7$ | —40,0 |
| | L = $H_2NCH_2CH_2NH_2$(en) | | |
| $Fe(en)_3^{2+}$ | *трис*-этилендиаминожелезо(II) | $4 \cdot 10^9$ | —54,7 |
| $Co(en)_3^{2+}$ | *трис*-этилендиаминокобальт(II) | $8 \cdot 10^{13}$ | —79,2 |
| $Cu(en)_3^{2+}$ | *трис*-этилендиаминомедь(II) | $1{,}6 \cdot 10^{20}$ | —115 |
| | L = $CN^-$ | | |
| $Fe(CN)_6^{3-}$ | гексацианожелезо (III) | $10^{31}$ | —177 |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | гексоцианожелезо (II) | $10^{24}$ | —137 |
| $Ag(CN)_2^-$ | дицианосеребро (I) | $10^{21}$ | —120 |
| | L-глицин (Гли) | | |
| $Cu(Гли)_2$ | диглицинатомедь (II) | $2 \cdot 10^{15}$ | —87 |
| $Co(Гли)_2$ | диглицинатокобальт (II) | $3 \cdot 10^8$ | —48 |
| $Fe(Гли)_2$ | диглицинатожелезо (II) | $6 \cdot 10^7$ | —44 |
| | L-ЭДТА | | |
| $CuЭТДА^{2-}$ | этилендиаминтетраацетатомедь (II) | $6 \cdot 10^{18}$ | —107 |
| $CoЭДТА^{2-}$ | этилендиаминтетраацетатокобальт (II) | $1 \cdot 10^{16}$ | —92 |
| $FeЭДТА^{2-}$ | этилендиаминтетраацетатожелезо (II) | $5 \cdot 10^{16}$ | —95 |
| | *L-порфириновый белок* | | |
| CuHc | гемоцианин | $1 \cdot 10^{29}$ | —165 |

**Природа химической связи в комплексных соединениях.** Образование химической связи в комплексных соединениях может быть рассмотрено как с позиций метода ВС, так и на основе метода МО. Согласно методу ВС при взаимодействии с лигандами происходит возбуждение центрального атома или иона и гибридизация его орбиталей.

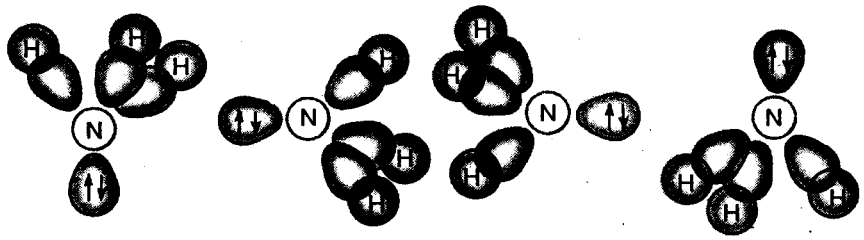
Конфигурация валентной оболочки иона меди $Cu^{2+}$ в основном состоянии описывается формулой $3d^24s^04p^0$ или в виде диаграммы заполнения ячеек:



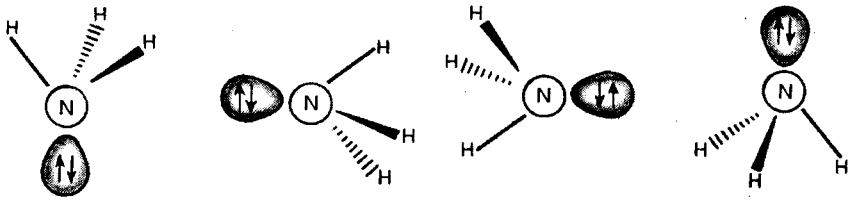

Как видно из диаграммы, один электрон в подоболочке неспарен. Следовательно, ион $Cu^{2+}$ является ионом-радикалом. Это подтверждается магнитными измерениями. Кроме того, имеются четыре свободные орбитали: $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$. При взаимодействии с лигандами, например $NH_3$, эти орбитали подвергаются $sp^3$-гибридизации. Ориентация $sp^3$-АО имеет вид



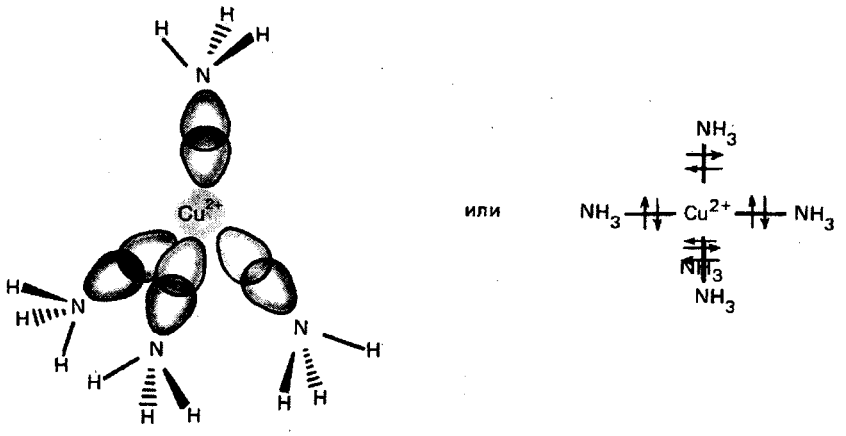

В молекулах аммиака $NH_3$ атом азота также находится в $sp^3$-гибридном состоянии. Три $sp^3$-АО азота используются для связи с атомами водорода. На четвертой $sp^3$-орбитали находится неподеленная пара электронов. Таким образом, четыре молекулы $NH_3$ можно представить в виде




или более схематично:



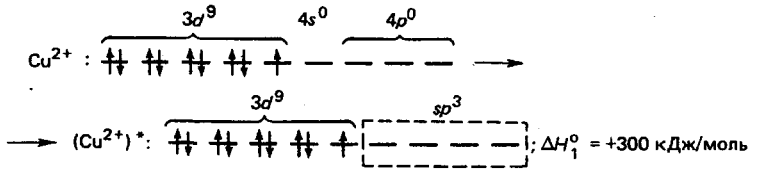
Четыре $sp^3$-АО азота с неподеленной парой электронов перекрываются с четырьмя пустыми $sp^2$-АО иона меди. Неподеленные пары электронов азота обобщаются. Образуются в соответствии с методом ВС четыре равноценные двухэлектронные σ-связи $N—Cu^{2+}$:



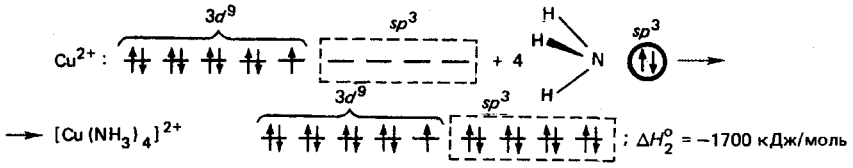

Поскольку атомы азота отдают пару электронов в «общее пользование», их называют *донорными атомами*. Соответственно центральный ион меди (II) использует электронную пару азота для образования связи. Такой атом называют *акцептором*. Образующиеся описанным способом химические связи называются *донорно-акцепторными*.

С помощью диаграмм образование комплексного иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ можно представить в виде двух стадий.

1. Переход иона меди (II) из основного в возбужденное $sp^3$-состояние:




2. Образование комплекса путем перекрывания четырех $sp^3$-АО возбужденного иона $Cu^{2+}$ с $sp^3$-АО атомов азота в молекулах $NH_3$ и обобщения четырех неподеленных электронных пар:




Суммарная реакция образования комплексного иона

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+};\ \Delta H = -1400 \text{ кДж/моль}$$

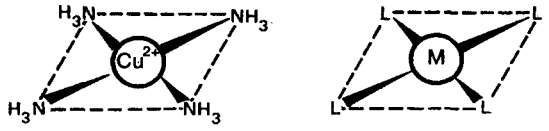
Стандартная энтальпия $\Delta H^\circ$ этой реакции в соответствии с законом Гесса равна сумме энтальпий отдельных стадий $\Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ$. Следовательно, энергия разрыва донорно-акцепторной связи $N—Cu^{2+}$ равна $\Delta H^\circ = 350$ кДж/моль, длина этой связи 205 пм.

Связь $N—Cu^{2+}$ в комплексе $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ имеет примерно такие же прочность (350 кДж/моль) и длину (205 пм), что и многие одинарные связи в «обычных» молекулах. Например, прочность связи C—Cl в хлороформе 330 кДж/моль, длина 180 пм.

Сопоставление характеристик связей металл—лиганд (M—L) в различных комплексах показывает: *донорно-акцепторные связи по свойствам аналогичны химическим связям в «обычных» неорганических и органических соединениях.*

Ориентация связей металл—лиганд определяет пространственную конфигурацию комплексных молекул и ионов.

Ион $Cu^{2+}$ в комплексе $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ образует связи с лигандами $NH_3$ с помощью $sp^3$-орбиталей. По аналогии с молекулой метана можно было ожидать, что лиганды в этом комплексе расположены в вершинах правильного тетраэдра. Следует сказать, что такая конфигурация в комплексах других элементов встречается довольно часто. Но в случае иона $Cu^{2+}$ из-за наличия неспаренного электрона тетраэдрическое расположение лигандов трансформируется в квадрат:




$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

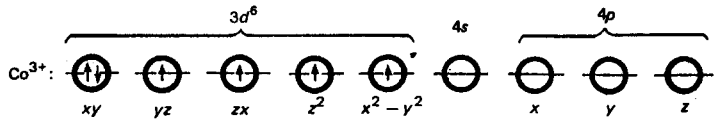
тетрамминмедь (II)

$ML_4$

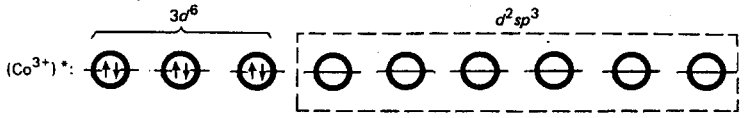
Комплексы $ML_4$ подобного строения так и называются *квадратными*. Помимо меди квадратные комплексы образует ион цинка.

Более распространены комплексы $ML_6$ с координатным числом $n = 6$. Такие комплексы характерны для ионов $Fe^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Co^{2+}$, необходимых для жизнедеятельности.

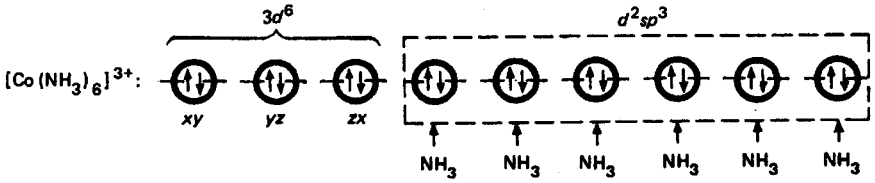
В качестве примера можно рассмотреть комплексную соль желтого цвета $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. В розовой средней соли $CoCl_3$ валентная оболочка иона $Co^{3+}$ имеет вид



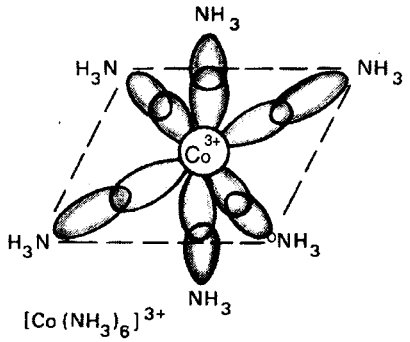

При взаимодействии с аммиаком ион $Co^{3+}$ переходит в возбужденное состояние $(Co^{3+})^*$ с шестью незанятыми гибридными $d^2sp^3$-орбиталями:

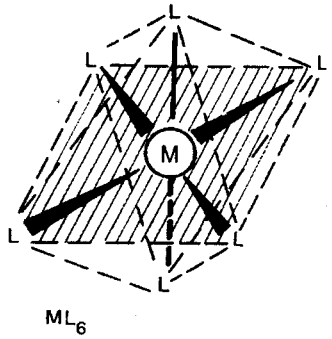



Орбитали $d^2sp^3$ ориентированы в направлении вершин октаэдра. По ним происходит присоединение шести донорных молекул аммиака. Образуется комплексный катион:




Пространственная конфигурация комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — *октаэдрическая*:



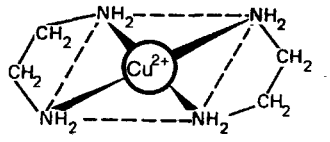

Комплексы $ML_6$ подобного строения называют *октаэдрическими*. Октаэдрические и квадратные (тетраэдрические) конфигурации характерны для комплексов $ML_6$ и $ML_4$. В соединениях с другими координационными числами пространственное расположение лигандов иное.

Например, при лечении ревматизма применяют лекарственный препарат золота (I) хризолан $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$. Это координационное соединение типа $ML_2$ с *линейной конфигурацией* аниона: $[S_2O_3—Au^+—S_2O_3]^{3-}$ или в общей форме L—M—L.

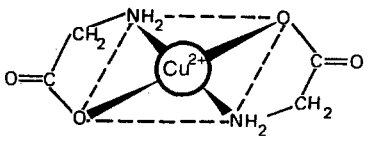
**Полидентатные лиганды. Хелатирование.** Все лиганды — молекулы или ионы, рассмотренные выше, — имеют по одному донорному атому (N или O). Широко распространены, особенно в живой природе, лиганды с несколькими донорными атомами. Такие лиганды называют *полидентатными*. Буквально «многозубыми» (от лат. денс — зуб).

Молекулы $NH_3$, $H_2O$ и ионы $Br^-$, $OH^-$, $S_2O_3^{2-}$ — монодентатные лиганды, так как имеют по одному донору.

Молекулы этилендиамина $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ содержат два донорных атома N. Каждый атом аминокислоты $H_2N—CHRCOOH$ может использовать два донорных атома N и O. Это бидентатные лиганды. С ионом меди (II), например, этилендиамин и аминокислоты могут образовать квадратные комплексы:

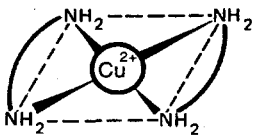


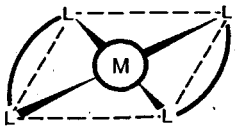
бис (этилендиамино) медь (II)



бис (глицинато) медь (II)

Связи, соединяющие донорные атомы одной молекулы, для удобства изображают в виде дуги. Тогда формула строения комплекса с бидентатными лигандами может быть представлена в более наглядном виде. Например, комплексный катион бис(этилендиамин)-медь(II) запишется так:





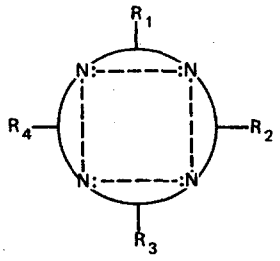
По внешнему сходству подобные соединения называют хелатными (от лат. kela — клешня).

Биоорганические молекулы могут иметь большое число донорных атомов. Такие молекулы являются полидентатными лигандами. К ним относятся в первую очередь белки (в частности, ферментные) и нуклеиновые кислоты.

Первостепенную роль в жизнедеятельности растений и животных играют бионеорганические соединения с *макроциклическими лигандами*. В таких лигандах донорные атомы связаны в единое кольцо — цикл.

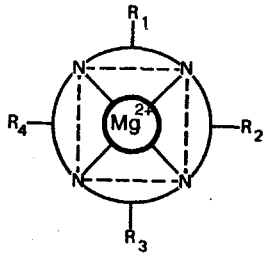
Наиболее распространены в живой природе тетрадентатные макроциклы — порфирины и близкие им по структуре коррино-

иды. Схематически тетрадентатный макроцикл может быть представлен в виде

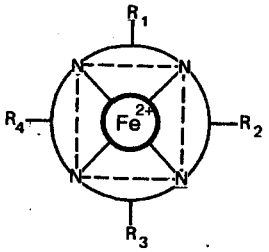



где дуги обозначают однотипные углеродные цепи, соединяющие донорные атомы азота в замкнутый цикл; $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$ — различные углеводородные радикалы.

Донорные атомы азота расположены по углам квадрата (обозначен пунктиром), т. е. жестко скоординированы в пространстве. Поэтому порфирины и корриноиды образуют прочные координационные соединения с катионами различных элементов и даже щелочно-земельных металлов. Так, в качестве центрального атома может выступать ион магния (II). В результате образуется активный центр *хлорофилла* — зеленого пигмента растений. Если используются ионы $Fe^{2+}$, образуются активные центры *гемоглобина*:




активный центр хлорофилла




активный центр гемоглобина

Существенно, что независимо от дентатности лиганда природа химических связей и строение комплекса определяются донорными атомами. Так, например, комплексы меди с аммиаком $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, этилендиамином $[Cu(en)_2]^{2+}$ и порфирином имеют одинаковое квадратное строение и сходную электронную конфигурацию, определяющую их синий цвет.

Порфириновые комплексы железа и кобальта входят в состав важнейших бионеорганических соединений гемоглобина, каталазы, цитохромов, витамина $B_{12}$. Дефицит этих веществ в организме человека и животных приводит к серьезным заболе-

ваниям. Все эти комплексы имеют октаэдрическую конфигурацию.

Витамин $B_{12}$ (цианкобаламин) обеспечивает кроветворение. В молекуле витамина (см. рис. 4.32) ион кобальта (III) соединен донорно-акцепторными связями с четырьмя лежащими в одной плоскости атомами азота макроцикла. Образуется уже знакомый квадрат. Пятый донорный атом азота входит в бионеорганическое вещество — производное бензимидазола. Шестой донорный атом поставляет цианид-ион $CN^-$. Перечисленные 6 атомов расположены в вершинах октаэдра. Интересно отметить, что весьма токсичный цианид (вспомните яд — калий цианид) необходим для жизнедеятельности.

**Устойчивость комплексов.** Для определения устойчивости или прочности комплексов $ML_n$ изучают обратимую по направлению реакцию образования этого комплекса:

$$M + nL \rightleftarrows ML_n$$

Определяемая на основе закона действующих масс константа этого равновесия называется *константой устойчивости комплекса*:

$$K_y = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}. \qquad (4.20)$$

Очевидно, чем больше равновесие сдвинуто вправо, в сторону образования комплекса, тем больше равновесная концентрация $ML_n$ и, соответственно, тем больше константа устойчивости $K_y$. Отсюда понятно и название этой величины. Величина, обратная константе устойчивости комплекса $ML_n$, называется *константой нестойкости* этого комплекса:

$$K_н = \frac{1}{K_y} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}. \qquad (4.21)$$

По значению константы устойчивости $K_y$ с помощью уравнения изотермы реакции нетрудно рассчитать стандартную энергию Гиббса образования комплекса:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_y. \qquad (4.22)$$

Эта величина является энергетической характеристикой реакции образования комплексных соединений.

В табл. 4.3 приведены значения констант устойчивости $K_y$ и энергий Гиббса реакций образования различных комплексных соединений. Сравнение данных табл. 4.3 позволяет сделать вывод, что устойчивость координационных соединений зависит как от природы центрального атома M, так и от природы связанных с ним лигандов L. В соответствии с Льюисом катионы — это кислоты, лиганды — основания. Следовательно, для предсказания прочности комплексных соединений можно пользоваться правилами теории жестких и мягких кислот и оснований.

Особенно важно отметить, что полидентатные лиганды связываются с ионом металла гораздо сильнее, чем монодентатные лиганды с теми же донорными атомами.

Из данных табл. 4.3 следует, что определяемая по константе устойчивости прочность хелатных этилендиаминовых комплексов $[M(en)_2]^{n+}$ на 8—10 порядков больше, чем прочность комплексных ионов тех же металлов M с аммиаком $[M(NH_3)_4]^{n+}$. В комплексах $[M(en)_2]^{n+}$ и $[M(NH_3)_4]^{n+}$ по четыре однотипных связи N—Cu. Повышенная устойчивость хелатных координационных соединений объясняется дополнительной координацией за счет взаимосвязанности донорных атомов. Чтобы удалить молекулу $NH_3$ из комплекса $[M(NH_3)_4]^{n+}$, нужно разорвать одну связь M—N. Для удаления молекулы $H_2NCH_2CH_2NH_2(en)$ из комплекса $[M(en)_n[^{n+}$ нужно разрывать уже две связи M—N. В результате комплекс $[M(en)_n]$ гораздо устойчивее, чем $[M(NH_3)_4]^{n+}$.

Повышенная прочность комплексных соединений с полидентатными лигандами называется *хелатным эффектом.*

Будет ли возрастать устойчивость комплекса с увеличением числа донорных атомов в полидентатном лиганде? Очевидно, что такое возрастание должно иметь место. И действительно (см. табл. 4.3), гемоцианин-комплекс меди с четырехдентатным макроциклическим лигандом характеризуется константой устойчивости, равной $10^{29}$. Это значение примерно на девять порядков (в миллиард раз) больше, чем константа устойчивости для $[Cuen_2]^{2+}$, равная $1{,}6 \cdot 10^{20}$.

Хелатный эффект для макроциклических лигандов настолько велик, что они могут образовать устойчивые комплексы даже с ионами щелочных или щелочно-земельных металлов. Хорошо известным примером является хлорофилл — комплекс магния с порфирином.

**Токсичность солей тяжелых металлов.** Хорошо известно, что загрязнение окружающей среды соединениями токсичных элементов — тяжелых металлов: ртути, свинца, кадмия, хрома, никеля — может приводить к отравлениям. Ядовитость или токсичность (лат. toxikon — яд) таких соединений во многих случаях объясняется взаимодействием катионов тяжелых металлов $M_т$ с бионеорганическими комплексами. Реакция, описывающая это взаимодействие, может быть записана в виде

$$M_б L + M_т \rightleftharpoons M_б + M_т L$$

Здесь $M_б L$ — комплекс иона биогенного металла $M_б$ (Fe, Zn, Cu, Co) с биоорганическим лигандом L (например, порфирином); $M_т$ — ион тяжелого металла.

Если устойчивость комплекса $M_т L$ больше, чем устойчивость $M_б L$, происходит смещение равновесия вправо. В организме накапливаются соединения $M_т L$. В результате нормальная жизнедеятельность нарушается и начинается токсикоз.

Если рассмотреть устойчивость комплексов этилендиамина (см. табл. 4.3), оказывается, что наиболее прочны соединения с медью и никелем. Следовательно, ионы $Cu^{2+}$ и $Ni^{2+}$ должны

вытеснять $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$ из их комплексов в соответствии с реакциями:

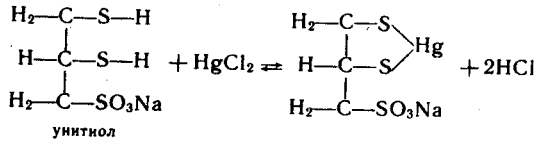
$$M_6en_2^{2+} + Ni^{2+} \rightarrow M_6^{2+} + Nien_2^{2+}$$
$$M_6en_2^{2+} + Cu^{2+} \rightarrow M_6^{2+} + Cuen_2^{2+}$$

где $M_6$ = Mn, Fe, Co, Zn.

Таким образом, закон действующих масс позволяет объяснить и предсказать свойства бионеорганических соединений и токсичность неорганических веществ.

Свойство ионов металлов образовывать прочные связи с серосодержащими лигандами используется и при подборе лекарств, применяемых для лечения при отравлениях. Такие лекарства имеют общее название — *антидоты.*

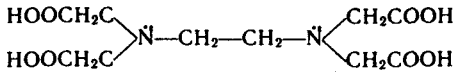
Например, в нашей стране с успехом используется отечественный препарат унитиол. Это хорошо растворимая соль, в молекулу которой входят две сульфгидрильные группы. Благодаря этому унитиол обладает высокими антидотными свойствами и успешно применяется при отравлениях мышьяком, ртутью, кадмием, свинцом, хромом, кобальтом и некоторыми радиоактивными элементами. Как пример приведем реакцию с сулемой:



унитиол

С избытком унитиола Cd и Hg образуют комплекс, в котором реализуется координационное число, равное 4.

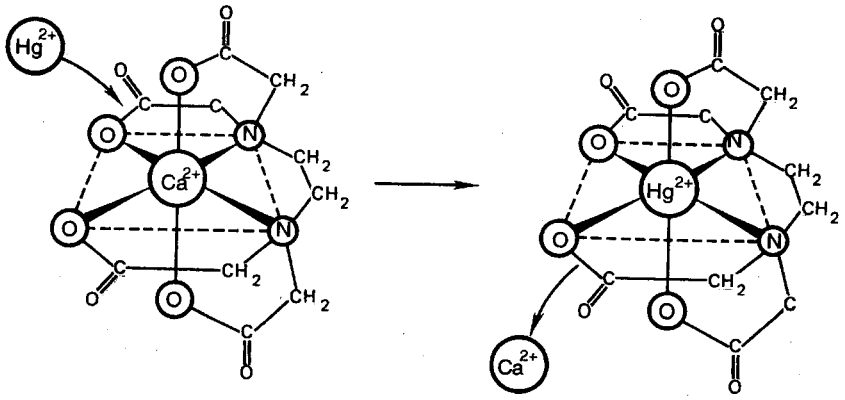
В качестве антидотов при отравлении Zn, Cd и Hg применяют также *комплексоны.* В медицинской практике наиболее широко используют комплексон (ЭДТА) — этилендиаминтетрауксусную кислоту, которая известна еще как трилон А, а ее натриевая соль $Na_2$ЭДТА — трилон Б. Кислота ЭДТА имеет следующую структуру:




Соли комплексонов называются *комплексонатами,* образуются они за счет взаимодействия ионов металлов и протонов COOH-групп, а также за счет донорно-акцепторного взаимодействия азота комплексона и ионов металла. Образующиеся комплексонаты, как правило, хорошо растворимы и характеризуются большими константами устойчивости.

В лечебной практике применение комплексонов основывается именно на том, что они, выступая в роли лигандов, образуют более прочные комплексы с ионами металлов, чем комплексы этих же ионов с серосодержащими группами белков, ферментов, аминокислот.

Комплексонат $CaNa_2$ЭДТА, известный в медицинской практике как *тетацин,* широко используется в лечебных целях. Ионы ртути и кадмия вытесняют кальций из тетацина, так как образуют более прочные связи с кислородом и азотом комплексона:



$Hg^{2+}$ + ЭДТА · $Ca^{2+}$ ⟶ $Ca^{2+}$ + ЭДТА · $Hg^{2+}$

Комплексонаты ртути и кадмия с тетацином малотоксичны, имеют большие константы устойчивости, в организме не разрушаются, легко выводятся через почки.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

**1.** Каковы значения квантовых чисел ($n$, $l$, $m$) для орбиталей, входящих в $3d$-подуровень?

**2.** Используя диаграммы энергетических уровней МО, объясните существование $O_2^+$ и $O_2^-$, ход изменения межатомных расстояний, их устойчивость относительно $O_2$.

**3.** Исходя из строения атомов, объясните наблюдающееся понижение стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар $Hal_2/Hal^-$ в ряду галогенов Hal: F—Cl—Br—I.

**4.** Используя диаграммы энергетических уровней МО, определите кратность (порядок) связей $H_2$, $H_2^+$, $He_2$, $He_2^+$, $O_2$, $O_2^+$, $O_2^{2-}$.

**5.** Объясните более отрицательное значение $\Delta G°$ образования KCl по сравнению с NaCl.

**6.** Объясните изменение основных свойств соединений в ряду $NH_3$—$PH_3$—$AsH_3$.

**7.** Объясните изменение кислотных свойств водородных соединений HF—HCl—HBr—HI.

**8.** Почему вода — жидкость, а $H_2S$ — газ?

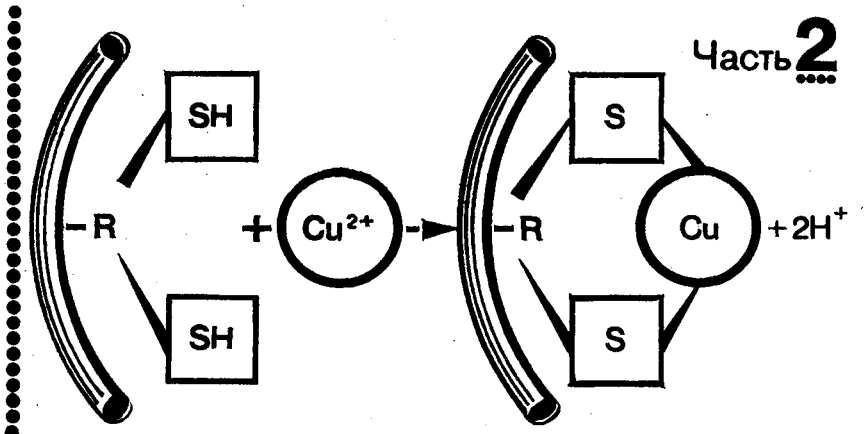
**9.** Почему HF смешивается с водой во всех соотношениях, в то время как HCl и $NH_3$ характеризуются ограниченной растворимостью?

**10.** Объясните сходство предельных водородных соединений углерода и кремния ($CH_4$ и $SiH_4$) и резкое различие в свойствах $CO_2$ и $SiO_2$.

**11.** Укажите координационное число центрального атома в следующих соединениях: $[Zn(NH_3)_4]$, $[Co(NH_3)_3Cl_3]$, $[Cr(En)_2Cl_2]$, $K_2[FeCl_4]$.

**12.** Молекулы $O_2$ и NO имеют четное число электронов. Молекула NO парамагнитна. Каковы магнитные свойства молекулы $O_2$?

**13.** Почему отрыв одного электрона от молекулы CO приводит к ослаблению связи, а от молекулы NO к ее упрочнению?




Часть 2

# Химия биогенных элементов

## Глава 5

## ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ БИОСФЕРЫ

**Изучив эту главу, вы должны научиться:**

характеризовать понятия: «биосфера», «биогеохимия», «макроэлемент», «микроэлемент», «органоген», «биогенные элементы», «синергизм ионов», «антагонизм ионов», «эндемическое заболевание»;

классифицировать химические элементы: по жизненной необходимости, по топографии и биологической роли в организме;

формулировать: закономерность распределения биогенных элементов по *s*-, *p*-, *d*-, *f*-блокам периодической системы, задачи об охране окружающей среды и экологии в связи с загрязнением неорганическими веществами;

применять знания по общей химии: для характеристики *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементов разных групп периодической системы Д. И. Менделеева и их соединений, раскрытия химизма действия важных лекарственных препаратов;

прогнозировать: токсичность действия ионов некоторых элементов, взаимозамещаемость ионов в организме.

### 5.1. Распространенность (кларки) химических элементов в природе

**Учение В. И. Вернадского о биосфере и биогеохимия.** Химический состав Земли, законы распространения и распределения, способы сочетания, пути миграции и превращения химических

элементов на Земле изучает геохимия. Эта наука тесно связана с геологией, минералогией. Она опирается на химические законы и имеет большое практическое значение для прогнозирования местонахождения в земной коре полезных ископаемых. В создание геохимии большой вклад внесли американский исследователь Ф. Кларк (1847—1931) и отечественные ученые В.И. Вернадский (1863—1945) и А. Е. Ферсман (1883—1945).

Раздел геохимии, изучающий химические процессы в земной коре с участием живых организмов, называют *биогеохимией*. Часть земной оболочки, занятую растительными и животными организмами, называют *биосферой*.

По В. И. Вернадскому, биосфера — это определенным образом организованная среда, переработанная живыми организмами и космическими излучениями и приспособленная к жизни. Ее верхняя граница (тропосфера) находится на высоте 12—15 км, а нижняя (литосфера) — на глубине до 5 км. Следовательно, биосфера включает в себя нижнюю часть атмосферы, всю гидросферу и верхнюю часть литосферы (рис. 5.1).

Распространенность химических элементов в земной коре различна. Сравнительно небольшое число элементов составляют земную кору. Около 50 % массы земной коры приходится на кислород, более 25 % — на кремний. Восемнадцать элементов — кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий, магний, водород, титан, углерод, хлор, фосфор, сера, азот, мар-

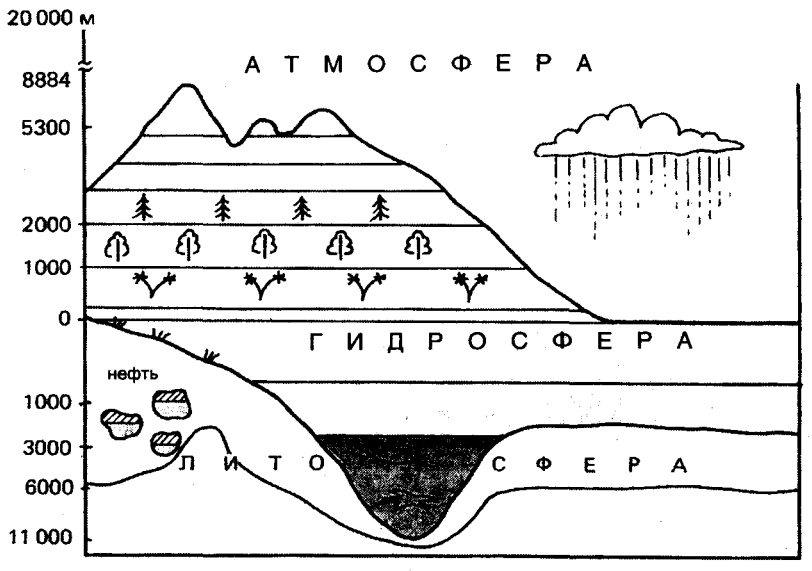



Рис. 5.1. Составные части биосферы

ганец, фтор, барий — составляют 99,8 % массы земной коры. На долю всех остальных элементов приходится лишь 0,2 %.

Согласно В. И. Вернадскому, живые организмы (живое вещество) принимают активное участие в перераспределении химических элементов в земной коре. Минералы, природные химические вещества образуются в биосфере в различных количествах благодаря деятельности живого вещества.

Примером геохимической роли живого вещества является кальциевая функция, характерная для всех организмов, имеющих кальций-фосфатный (карбонатный) скелет. Концентрируя кальций в своих телах, живые организмы энергично извлекают его из окружающей среды. Другим примером геохимической роли живого вещества является образование горных пород, например железных руд, в результате деятельности микроорганизмов.

Изучая геохимические превращения в земной коре, В. И. Вернадский установил, что изменения, происходящие в верхних слоях земной коры, оказывают определенное влияние на химический состав живых организмов. Исследования химического состава земной коры, почвы, морской воды, растений, животных, человека показали, что в живых организмах, в том числе и у человека, можно обнаружить почти все те же элементы, которые есть в земной коре и морской воде. Таким образом, были подтверждены предположения В. И. Вернадского о сходстве химического состава земной коры и живых организмов.

Содержание элементов, ковалентно связанных с органической частью биомолекул, уменьшается с ростом заряда ядра атомов элементов в данной группе периодической системы в IIIA—VIA-группах, например $w(O) > w(S) > w(Se) > w(Te)$. Содержание элементов, находящихся в организме в виде ионов (*s*-элементы IA—IIA-групп, *p*-элементы VIIA-группы), с ростом заряда ядра атома элемента в группе увеличивается до элемента с оптимальным ионным радиусом, а затем уменьшается. Так, например, в IIA-группе при переходе от бериллия к кальцию содержание элементов в организме увеличивается, а при дальнейшем переходе от бария к радию снижается. Аналогично и в VIIA-группе: при переходе от фтора к хлору содержание элемента в организме увеличивается, а затем уменьшается.

Пути поступления химических элементов в организм человека разнообразны (рис. 5.2).

В процессе эволюции от неорганических веществ к биоорганическим основой использования тех или иных химических элементов при создании биосистем является естественный отбор. В табл. 5.1 приведены данные о содержании химических элементов в земной коре, морской воде, растительных, животных организмах. Из табл. 5.1 видно, что большую долю вещества живых организмов составляют элементы, которые имеют довольно высокую распространенность в земной коре (рис. 5.3). Однако эта закономерность соблюдается не всегда. Так, в земной коре содержится много кремния (27,6 %), а в живых организмах его

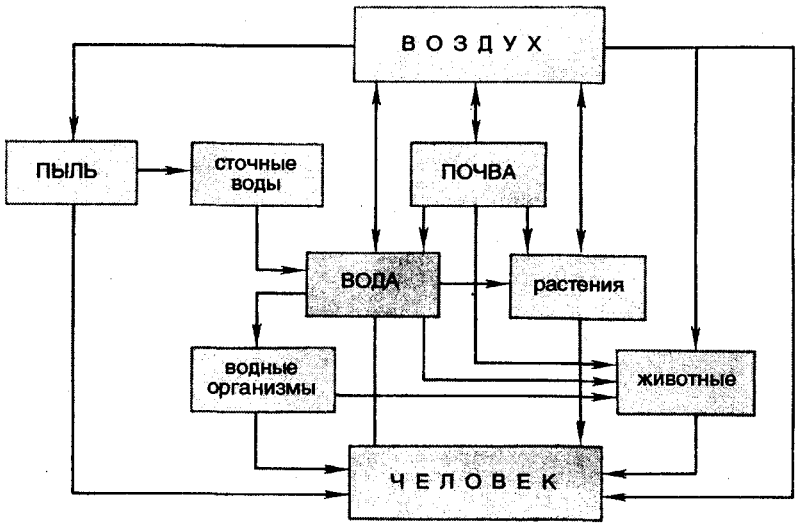



Рис. 5.2. Пути поступления химических элементов в организм человека

мало. Аналогично и для алюминия, который в больших количествах содержится в земной коре (7,45 %) и в очень незначительных ($1 \cdot 10^{-5}$ %) — в живых организмах.

Непропорциональное содержание элементов в организме и среде связано с тем, что на усвоение элементов влияет растворимость их природных соединений в воде. Природные соединения кремния $SiO_2$, алюминия $Al_2O_3$ практически нерастворимы, поэтому они не усваиваются живыми организмами. Наблюдается и обратная картина, например, углерод в незначительных количествах содержится в земной коре (0,35 %), а по содержанию в живых организмах занимает 2-е место (21 %).

**Увеличенное содержание элемента в организме по сравнению с окружающей средой называют биологическим концентрированием элемента.**

В результате естественного отбора основу живых систем составляют только шесть элементов: углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, получивших название *органогенов*. Эти элементы составляют в организме 97,4 %.

Органогеном номер 1, несомненно, является углерод. Он способен образовывать прочные ковалентные связи.

Кислород и водород скорее следует рассматривать как носители окислительных и восстановительных свойств органических соединений углерода. Соотношение кислорода и водорода в биомолекулах определяет тенденцию этих соединений к диспропорционированию и взаимодействию их с водой — средой живых организмов.

Таблица 5.1. **Содержание химических элементов (мас. доля, %) в земной коре, почвах, морской воде, растениях, животных (по А. П. Виноградову)**

| Элемент | Земная кора | Почвы | Морская вода | Растения | Животные |
|---|---|---|---|---|---|
| O | 49,4 | 49,0 | 85,82 | 70,0 | 62,4 |
| Si | 27,6 | 33,0 | $5\cdot10^{-5}$ | 0,15 | $1\cdot10^{-5}$ |
| Al | 7,45 | 7,12 | $1\cdot10^{-6}$ | 0,02 | $1\cdot10^{-5}$ |
| Fe | 5,0 | 3,8 | $5\cdot10^{-6}$ | 0,02 | 0,01 |
| C | 0,15 | 2,0 | 0,002 | 18 | 21 |
| Ca | 3,5 | 1,37 | 0,04 | 0,3 | 1,9 |
| K | 2,5 | 1,36 | 0,038 | 0,3 | 0,27 |
| Na | 2,6 | 0,63 | 1,06 | 0,02 | 0,1 |
| Mg | 2,0 | 0,6 | 0,14 | 0,07 | 0,03 |
| Ti | 0,6 | 0,46 | $1\cdot10^{-7}$ | $1\cdot10^{-7}$ | $1\cdot10^{-6}$ — $1\cdot10^{-5}$ |
| N | 0,02 | 0,1 | $1\cdot10^{-5}$ | 0,3 | 3,1 |
| H | 1,0 | — | 10,72 | 10 | 9,7 |
| P | 0,08 | 0,08 | $5\cdot10^{-6}$ | 0,07 | 0,95 |
| S | 0,05 | 0,05 | 0,09 | 0,05 | 0,16 |
| Mn | 0,09 | 0,085 | $4\cdot10^{-7}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-5}$ |
| Zr | 0,04 | 0,62 | — | $5\cdot10^{-4}$ | — |
| Sr | 0,04 | 0,03 | $1\cdot10^{-3}$ | $10^{-4}$ | $1\cdot10^{-3}$ |
| Ba | 0,04 | 0,04 | $5\cdot10^{-6}$ | $10^{-4}$ | $10^{-5}$ |
| Ce | 0,02 | 0,02 | $1\cdot10^{-7}$ | — | $1\cdot10^{-6}$ |
| Cr | 0,02 | 0,019 | — | $5\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-5}$ |
| F | 0,027 | 0,02 | $1\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-5}$ — $1\cdot10^{-4}$ |
| V | 0,03 | 0,01 | $5\cdot10^{-8}$ | $1\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-5}$ |
| Cl | 0,048 | 0,01 | 1,89 | $10^{-2}$ | 0,08 |
| Rb | 0,03 | $5\cdot10^{-3}$ | $2\cdot10^{-5}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $10^{-4}$ |
| Zn | $5\cdot10^{-3}$ | $5\cdot10^{-3}$ | $5\cdot10^{-6}$ | $3\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-3}$ |
| Ni | $1\cdot10^{-2}$ | $5\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-7}$ | $5\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-6}$ |
| Cu | $1\cdot10^{-2}$ | $2\cdot10^{-3}$ | $2\cdot10^{-6}$ | $2\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-4}$ |
| Co | $4\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-3}$ | $1\cdot10^{-7}$ | $2\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-6}$ — $1\cdot10^{-5}$ |
| Li | $6{,}5\cdot10^{-3}$ | $3\cdot10^{-3}$ | $1{,}5\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-5}$ | $10^{-4}$ |
| Pb | $1{,}5\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-7}$ | $10^{-5}$ | $1\cdot10^{-6}$ |
| B | $3\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-5}$ |
| I | $3\cdot10^{-5}$ | $5\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-6}$ | $1\cdot10^{-5}$ | $10^{-5}$ — $10^{-4}$ |
| Mo | $1{,}5\cdot10^{-2}$ | $3\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-7}$ | $2\cdot10^{-5}$ | $10^{-6}$ — $10^{-5}$ |
| As | $5\cdot10^{-4}$ | $4\cdot10^{-4}$ | $1{,}5\cdot10^{-6}$ | $3\cdot10^{-5}$ | $10^{-6}$ — $10^{-5}$ |
| Br | $1{,}5\cdot10^{-4}$ | $2\cdot10^{-4}$ | $7\cdot10^{-3}$ | — | $1\cdot10^{-4}$ |
| Cd | $5\cdot10^{-5}$ | $5\cdot10^{-6}$ | — | $1\cdot10^{-6}$ | $1\cdot10^{-4}$ |
| Th | $1\cdot10^{-3}$ | $6\cdot10^{-4}$ | $4\cdot10^{-8}$ | $6\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-7}$ |
| W | — | $1\cdot10^{-4}$ | — | — | — |
| U | $2\cdot10^{-4}$ | $1\cdot10^{-4}$ | $2\cdot10^{-7}$ | — | $1\cdot10^{-8}$ |
| Se | $6\cdot10^{-5}$ | $1\cdot10^{-6}$ | $4\cdot10^{-7}$ | $1\cdot10^{-7}$ | — |
| Bi | $1{,}7\cdot10^{-6}$ | $2\cdot10^{-8}$ | $2\cdot10^{-8}$ | — | $2\cdot10^{-6}$ |
| Hg | $7\cdot10^{-6}$ | $1\cdot10^{-6}$ | $3\cdot10^{-9}$ | $10^{-7}$ | $10^{-6}$ — $10^{-7}$ |
| Ag | $1\cdot10^{-5}$ | — | $10^{-9}$ | — | $3\cdot10^{-5}$ — $5\cdot10^{-6}$ |
| Au | $5\cdot10^{-7}$ | — | $4\cdot10^{-10}$ | — | $1\cdot10^{-7}$ |
| Ra | $2\cdot10^{-10}$ | $8\cdot10^{-11}$ | $1\cdot10^{-14}$ | $10^{-14}$ | $1\cdot10^{-12}$ |

Остальные три органогена — азот, фосфор и сера, а также некоторые другие элементы — железо, магний, составляющие активные центры ферментов, как и углерод, очень лабильны. Для органогенов характерно образование водорастворимых соединений, что способствует их концентрированию в живых организмах. Характерным для органогенов, а также для некоторых

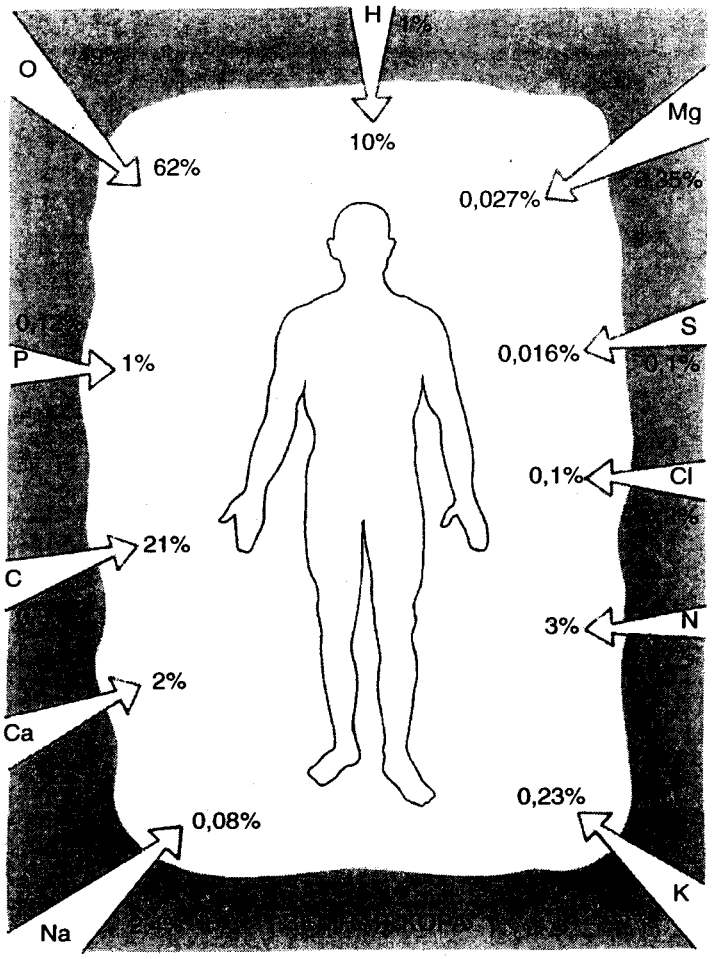



Рис. 5.3. Содержание химических элементов в земной коре и организме человека

металлов железа, магния и других является исключительное разнообразие образуемых ими связей. Это в значительной мере определяет разнообразие биомолекул в живых организмах.

## 5.2. Макро- и микроэлементы в среде и в организме человека

Существуют различные классификации химических элементов, содержащихся в организме человека. Так, В. И. Вернадский в

зависимости от среднего содержания (массовой доли $w$, %) в живых организмах делил элементы по декадной системе. Соответственно этой классификации (табл. 5.2) элементы, содержащиеся в живых организмах, делят на три группы:

Таблица 5.2. **Среднее содержание химических элементов в живом веществе (по В. И. Вернадскому)**

| Декада | Массовая доля $w$, % | Химические элементы |
|---|---|---|
| I | $10^{1}$ | O, H |
| II | $10^{0} - 10^{1}$ | C, N, Ca |
| III | $10^{-1} - 10^{0}$ | S, P, Ni, K |
| IV | $10^{-2} - 10^{-1}$ | Mg, Fe, Na, Cl, Al, Zn |
| V | $10^{-3} - 10^{-2}$ | Cu, Br, I(?), Mn, B |
| VI | $10^{-4} - 10^{-3}$ | As, F, Pb(?), Ti, V, Cr, Ni, Sr, Li |
| VII | $10^{-5} - 10^{-4}$ | Ag, Co, Ba, Rb(?), Sn, Mo |
| VIII | $10^{-6} - 10^{-5}$ | Au(?) |
| IX | $10^{-7} - 10^{-6}$ | Hg |
| . . . . . | . . . . . | . . . . . |
| XIII | $10^{-12} - 10^{-11}$ | Ra |

1. **Макроэлементы.** Это элементы, содержание которых в организме выше $10^{-2}$ %. К ним относятся кислород, углерод, водород, азот, фосфор, сера, кальций, магний, натрий и хлор.

2. **Микроэлементы.** Это элементы, содержание которых в организме находится в пределах от $10^{-3}$ до $10^{-5}$ %. К ним относятся иод, медь, мышьяк, фтор, бром, стронций, барий, кобальт.

3. **Ультрамикроэлементы.** Это элементы, содержание которых в организме ниже $10^{-5}$ %. К ним относятся ртуть, золото, уран, торий, радий и др.

В настоящее время ультрамикроэлементы объединяют с микроэлементами в одну группу. В табл. 5.3 приведены уточненные данные по содержанию химических элементов

Таблица 5.3. **Содержание химических элементов в организме человека**

| Массовая доля $w$, % | Химические элементы, Э (мас. доля, %) |
|---|---|
| 10 и более | O(62), C(21), H(10) |
| 1—10 | N(3), Ca(2), P(1) |
| 0,01—1 | K(0,23), S(0,16), Cl(0,1), Na(0.08), Mg(0,027), Fe(0,01) |
| $10^{-3} - 10^{-2}$ | Zn, Sr |
| $10^{-4} - 10^{-3}$ | Cu, Co, Br, Cs, Si |
| $10^{-5} - 10^{-3}$ | I |
| $10^{-5} - 10^{-4}$ | Mn, V, B, Cr, Al, Ba |
| $10^{-6} - 10^{-3}$ | Mo, Pb, Ti |
| $10^{-7} - 10^{-4}$ | Be, Ag |
| $10^{-6} - 10^{-5}$ | Ni, Ga, Ge, As, Hg, Bi |
| $10^{-7} - 10^{-5}$ | Se, Sb, U |
| $10^{-7} - 10^{-6}$ | Th |
| $10^{-12} - 10^{-4}$ | Ru |

в организме человека. Однако эта классификация отражает только содержание элементов в живых организмах, но не указывает на биологическую роль и физиологическое значение того или иного элемента.

В. В. Ковальский, исходя из значимости для жизнедеятельности, подразделил химические элементы на 3 группы.

1. **Жизненно необходимые (незаменимые) элементы.** Они постоянно содержатся в организме человека, входят в состав ферментов, гормонов и витаминов: H, O, Ca, N, K, P, Na, S, Mg, Cl, C, I, Mn, Cu, Co, Fe, Zn, Mo, V. Их дефицит приводит к нарушению нормальной жизнедеятельности человека.

2. **Примесные элементы.** Эти элементы постоянно содержатся в организме животных и человека: Ga, Sb, Sr, Br, F, B, Be, Li, Si, Sn, Cs, Al, Ba, Ge, As, Rb, Pb, Ra, Bi, Cd, Cr, Ni, Ti, Ag, Th, Hg, U, Se. Биологическая роль их мало выяснена или неизвестна.

3. **Примесные элементы** (Sc, Tl, In, La, Pr, Sm, W, Re, Tb и др.). Обнаружены в организме человека и животных. Данные о количестве и биологическая роль не выяснены.

**Элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности различных клеток и организмов, называют биогенными элементами.**

Точно перечислить все биогенные элементы в настоящее время еще невозможно из-за сложности определения очень низких концентраций микроэлементов и установления их биологических функций. Для 24 элементов биогенность установлена надежно. Это элементы 1-й и некоторые элементы 2-й групп по Ковальскому.

## 5.3. Топография важнейших биогенных элементов в организме человека

Органы человека по-разному концентрируют в себе различные химические элементы, т. е. микро- и макроэлементы неравномерно распределяются между разными органами и тканями. Большинство микроэлементов накапливается в печени, костной и мышечной тканях. Эти ткани являются основным депо (запасником) для многих микроэлементов.

Элементы могут проявлять специфическое сродство по отношению к некоторым органам и содержатся в них в высоких концентрациях. Хорошо известно, что цинк концентрируется в поджелудочной железе, иод — в щитовидной, фтор — в эмали зубов, алюминий, мышьяк, ванадий накапливаются в волосах и ногтях, кадмий, ртуть, молибден — в почках, олово — в тканях кишечника, стронций — в предстательной железе, костной ткани, барий — в пигментной сетчатке глаза, бром, марганец, хром — в гипофизе и т. д. Данные по распределению (топографии) некоторых макро- и микроэлементов в организме человека приведены на рис. 5.4.

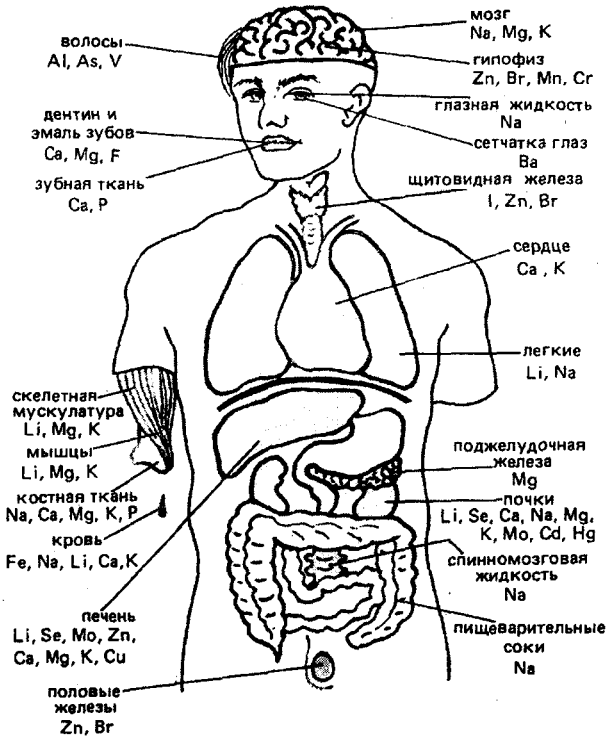



Рис. 5.4. Концентрирование некоторых химических элементов в органах, тканях и биожидкостях человека

В организмах микроэлементы могут находиться как в связанном состоянии, так и в виде свободных ионных форм. Установлено, что кремний, алюминий, медь и титан в тканях головного мозга находятся в виде комплексов с белками, тогда как марганец — в ионном виде.

Водород и кислород — макроэлементы. Они входят в состав воды, которой в организме взрослого человека в среднем содержится около 65 %. Вода неравномерно распределена по органам, тканям и биологическим жидкостям человека. Так, в желудочном соке, слюне, плазме крови, лимфе вода составляет от 99,5 до 90 %. В моче, сером веществе головного мозга, почках — 80 %, в белом веществе головного мозга, печени, коже, спинном мозге, мышцах, легких, сердце — 70—80 %. Меньше всего — 40 % воды содержится в скелете.

Макроэлементы — углерод, водород, кислород, азот, сера, фосфор — входят в состав белков, нуклеиновых кислот и других биологически активных соединений организма. Содержание углерода в белках составляет от 51 до 55 %, кислорода — от 22

до 24 %, азота — от 15 до 18 %, водорода от 6,5 до 7 %, серы — от 0,3 до 2,5 %, фосфора — около 0,5 %. О содержании белков в различных тканях и органах животных и человека, а следовательно, и о примерном содержании элементов C, H, N, S, P можно судить на основании данных, приведенных в табл. 5.4.

Как следует из табл. 5.4, максимальное количество белков (~80 %) содержится в селезенке, легких, мышцах, минимальное (~25 %) — в костях и зубах.

Таблица 5.4. **Содержание белков в тканях различных органов животных и человека ($\omega$, % от сухой массы)**

| Органы и ткани | Массовая доля $\omega$, % | Органы и ткани | Массовая доля $\omega$, % |
|---|---|---|---|
| Селезенка | 84 | Головной мозг | 45 |
| Легкие | 82 | Кишечник | 63 |
| Мышцы | 80 | Кожа | 63 |
| Почки | 72 | Кости | 28 |
| Сердце | 60 | Зубы | 24 |
| Печень | 57 | | |

Углерод, водород и кислород входят также в состав углеводов, содержание которых в тканях животных невелико — примерно 2 %. Эти элементы входят в состав липидов (жиров). Кроме того, в состав фосфолипидов входит фосфор в виде фосфатных групп. В наибольшей степени липиды концентрируются в головном мозге (12 %), а затем в печени (5 %), молоке (2—3 %) и сыворотке крови (0,6 %). Однако основная часть фосфора — 600 г — содержится в костной ткани. Это составляет 85 % от массы всего фосфора, находящегося в организме человека. Концентрируется фосфор и в твердых тканях зубов, в состав которых он входит вместе с кальцием, хлором, фтором в виде гидроксил-, хлор-, фторапатитов общей формулы $Ca_5(PO_4)_3X$, где X = OH, Cl, F соответственно.

Кальций преимущественно концентрируется в костной ткани, а также и в зубной ткани. Натрий и хлор в основном содержатся во внеклеточных жидкостях, а калий и магний — во внутриклеточных. В виде фторидов натрий и калий входят в состав костной и зубной ткани. Магний в виде фосфата $Mg_3(PO_4)_2$ содержится в твердых тканях зуба.

Десять металлов, жизненно необходимых для живого организма, получили название «металлы жизни». Так, установлено, что в организме человека массой 70 кг содержание «металлов жизни» составляет (в г): кальция — 1700, калия — 250, натрия — 70, магния — 42, железа — 5, цинка — 3, меди — 0,2, марганца, молибдена и кобальта, вместе взятых, — менее 0,1. В теле взрослого человека содержится около 3 кг минеральных солей, причем $^5/_6$ этого количества (2,5 кг) приходится на долю костных тканей.

Некоторые макроэлементы (магний, кальций) и большинство микроэлементов содержатся в организме в виде комплексов с биолигандами — аминокислотами, белками, нуклеиновыми кислотами, гормонами, витаминами и т. д. Так, ион $Fe^{2+}$ в качестве комплексообразователя входит в состав гемоглобина, $Co^{2+}$ — в витамин $B_{12}$, $Mg^{2+}$ — в хлорофилл. Известны многочисленные биокомплексы и других элементов (Cu, Zn, Mo и др.), играющие важную биологическую роль в организме.

На изменение содержания химических элементов в организме влияют различные заболевания. Так, при рахите происходит нарушение фосфорно-кальциевого обмена, что приводит к снижению содержания кальция. При нефрите из-за нарушения электролитного обмена уменьшается содержание кальция, натрия, хлора и повышается содержание магния, калия в организме.

В поддерживании определенного содержания макро- и микроэлементов в организме участвуют гормоны.

## 5.4. Биологическая роль химических элементов в организме

Биологическая роль химических элементов в организме человека чрезвычайно разнообразна.

Главная функция *макроэлементов* состоит в построении тканей, поддержании постоянства осмотического давления, ионного и кислотно-основного состава.

*Микроэлементы,* входя в состав ферментов, гормонов, витаминов, биологически активных веществ в качестве комплексообразователей или активаторов, участвуют в обмене веществ, процессах размножения, тканевом дыхании, обезвреживании токсических веществ. Микроэлементы активно влияют на процессы кроветворения, окисления — восстановления, проницаемость сосудов и тканей. Макро- и микроэлементы — кальций, фосфор, фтор, иод, алюминий, кремний — определяют формирование костной и зубной тканей.

Имеются данные, что содержание некоторых элементов в организме человека меняется с возрастом. Так, содержание кадмия в почках и молибдена в печени к старости повышается. Максимальное содержание цинка наблюдается в период полового созревания, затем оно понижается и в старости доходит до минимума. Уменьшается с возрастом и содержание других микроэлементов, например ванадия и хрома.

Выявлено немало заболеваний, связанных с недостатком или избыточным накоплением различных микроэлементов. Дефицит фтора вызывает кариес зубов, дефицит иода — эндемический зоб, избыток молибдена — эндемическую подагру. Такого рода закономерности связаны с тем, что в организме человека поддерживается баланс оптимальных концентраций биогенных элементов — химический гомеостаз. Нарушение этого баланса вслед-

ствие недостатка или избытка элемента может приводить к различным заболеваниям.

Кроме шести основных *макроэлементов* — органогенов — углерода, водорода, азота, кислорода, серы и фосфора, из которых состоят углеводы, жиры, белки и нуклеиновые кислоты, для нормального питания человека и животных необходимы «неорганические» *макроэлементы* — кальций, хлор, магний, калий, натрий — и *микроэлементы* — медь, фтор, иод, железо, молибден, цинк, а также, возможно (для животных доказано), селен, мышьяк, хром, никель, кремний, олово, ванадий.

Анализ содержания и соотношения микроэлементов в организме человека находит применение и в судебно-медицинской экспертизе. Например, в случае алкогольного отравления под влиянием этилового спирта в печени повышается содержание кальция, а натрия и калия становится меньше. При этом в сердце и почках, наоборот, содержание кальция снижается.

Недостаток в пищевом рационе таких элементов, как железо, медь, фтор, цинк, иод, кальций, фосфор, магний и некоторых других, приводит к серьезным последствиям для здоровья человека.

Однако необходимо помнить, что для организма вреден не только недостаток, но и избыток биогенных элементов, так как при этом нарушается химический гомеостаз. Например, при поступлении избытка марганца с пищей в плазме повышается уровень меди (синергизм Mn и Cu), а в почках он снижается (антагонизм). Повышение содержания молибдена в продуктах питания приводит к увеличению количества меди в печени. Избыток цинка в пище вызывает угнетение активности железосодержащих ферментов (антагонизм Zn и Fe).

Минеральные компоненты, которые в ничтожно малых количествах являются жизненно необходимыми, при более высоких концентрациях становятся токсичными.

Жизненная необходимость, дефицит, токсичность химического элемента представлены в виде кривой зависимости «Концентрация элемента в пищевых продуктах — реакция организма» (рис. 5.5). Приблизительно горизонтальный участок кривой (плато) описывает область концентраций, соответствующих оптимальному росту, здоровью, воспроизведению. Большая протяженность плато указывает не только на малую токсичность элемента, но также на большую способность организма к адаптации по отношению к значительным изменениям содержания этого элемента. Наоборот, узкое плато свидетельствует о значительной токсичности элемента и резком переходе от необходимых организму количеств к опасным для жизни. При выходе за плато (увеличение концентрации микроэлемента) все элементы становятся токсичными. В конечном счете существенное увеличение концентрации микроэлементов может привести к летальному исходу.

Ряд элементов (серебро, ртуть, свинец, кадмий и др.) счи-

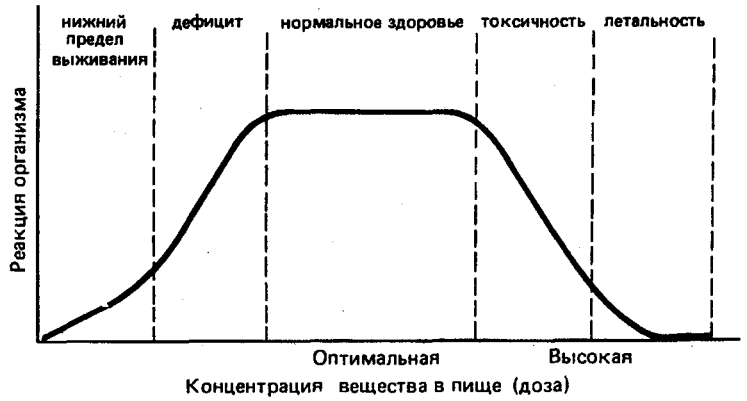



Рис. 5.5. Кривая зависимости реакции организма от концентрации веществ в пище

таются токсичными, так как попадание их в организм уже в микроколичествах приводит к тяжелым патологическим явлениям. Химический механизм токсического воздействия некоторых микроэлементов будет рассмотрен ниже.

Биогенные элементы нашли широкое применение в сельском хозяйстве. Добавление в почву незначительных количеств микроэлементов — бора, меди, марганца, цинка, кобальта, молибдена — резко повышает урожайность многих культур. Оказывается, что микроэлементы, увеличив активность ферментов в растениях, способствуют синтезу белков, витаминов, нуклеиновых кислот, сахаров и крахмала. Некоторые из химических элементов положительно действуют на фотосинтез, ускоряют рост и развитие растений, созревание семян. Микроэлементы добавляют в корм животным, чтобы повысить их продуктивность.

Широко используют различные элементы и их соединения в качестве лекарственных средств.

Таким образом, изучение биологической роли химических элементов, выяснение взаимосвязи обмена этих элементов и других биологически активных веществ — ферментов, гормонов, витаминов — способствует созданию новых лекарственных препаратов и разработке оптимальных режимов их дозирования как с лечебной, так и с профилактической целью.

## 5.5. Закономерности распределения биогенных элементов по *s*-, *p*-, *d*-, *f*-блокам периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Основой для изучения свойств элементов и, в частности, их биологической роли является периодический закон Д. И. Менделеева. Физико-химические свойства, а следовательно, их физио-

логическая и патологическая роль, определяются положением этих элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

Как правило, с увеличением заряда ядра атомов увеличивается токсичность элементов данной группы и уменьшается их содержание в организме. Уменьшение содержания, очевидно, связано с тем, что многие элементы длинных периодов из-за больших атомных и ионных радиусов, высокого заряда ядра, сложности электронных конфигураций, малой растворимости соединений плохо усваиваются живыми организмами. В организме в значительных количествах содержатся легкие элементы *s*- и *p*-блоков.

К макроэлементам относятся *s*-элементы первого (водород), третьего (натрий, магний) и четвертого (калий, кальций) периодов, а также *p*-элементы второго (углерод, азот, кислород) и третьего (фосфор, сера, хлор) периодов. Все они жизненно необходимы. Большинство остальных *s*- и *p*-элементов первых трех периодов (Li, B, Al, F) физиологически активны. *s*- и *p*-Элементы больших периодов ($n \geqslant 4$) редко выступают в качестве незаменимых. Исключение составляют *s*-элементы — калий, кальций, *p*-элемент — иод. К физиологически активным относят некоторые *s*- и *p*-элементы четвертого и пятого периодов — стронций, мышьяк, селен, бром.

Среди *d*-элементов жизненно необходимы в основном элементы четвертого периода: марганец, железо, цинк, медь, кобальт. В последнее время установлено, что несомненна физиологическая роль и некоторых других *d*-элементов этого периода: титана, хрома, ванадия.

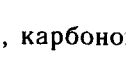
*d*-Элементы пятого и шестого периодов, за исключением молибдена, не проявляют выраженной положительной физиологической активности. Молибден же входит в состав ряда окислительно-восстановительных ферментов (например, ксантиноксидазы, альдегидоксидазы) и играет большую роль в протекании биохимических процессов.

Некоторые *f*-элементы (лантаноиды и актиноиды) в ничтожных количествах содержатся в организме человека, наличие многих из них пока не установлено. Как правило, они высокотоксичны, образуют устойчивые соединения с комплексонами, полифосфатами, β-дикетонами, полифенолами, оксикислотами и другими полидентатными лигандами. Поэтому попадание их в организм может изменить течение многих биохимических реакций.

Сходство и различие биологического действия связано с электронным строением атомов и ионов. Близкие значения атомных и ионных радиусов, энергий ионизации, координационных чисел, склонность к образованию связей с одними и теми же элементами в молекулах биолигандов обусловливает эффекты замещения элементов в биологических системах. Такое замещение ионов может происходить как с усилением (синергизм), так и с угнетением активности (антагонизм) замещаемого элемента.

Например, *s*-элементы IA-группы склонны образовывать связи

с атомом кислорода, все они находятся в растворе в виде гидратированного иона $Э^+(H_2O)_x$. Сходство лития с натрием обусловливает их взаимозамещаемость, причем, как правило, они являются синергистами. Рубидий и цезий по физико-химическим характеристикам сходны с калием, поэтому в организме они могут замещать друг друга.

*s*-Элементы IIA-группы входят в состав биомолекул, связываясь через атом кислорода с анионами А полифосфатов, фосфатов, карбонатов, карбоновых кислот:  . Магний в организме образует с белками и нуклеиновыми кислотами соединения, содержащие связь Mg—N.

Сходство физико-химических характеристик ионов $Be^{2+}$ и $Mg^{2+}$ обусловливает их взаимозамещаемость. Это объясняет, в частности, ингибирование магнийсодержащих ферментов при попадании в организм бериллия, т. е. бериллий — антагонист магния. Кальций по своим свойствам близок к стронцию и барию, поэтому эти ионы могут замещать друг друга в биосистемах. При этом наблюдаются как случаи синергизма, так и антагонизма.

Для *d*-элементов более характерно горизонтальное сходство, чем вертикальное. Ионы двухвалентных марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка имеют сходные физико-химические характеристики: электронную структуру, близкие радиусы ионов, координационные числа 4 и 6 (соответственно тетраэдрическое и октаэдрическое окружение лигандами), близкое значение констант устойчивости с биолигандами.

Такое сходство характеристик этих элементов обусловливает их взаимозамещаемость и близость биологического действия. Так, перечисленные элементы, за исключением цинка, стимулируют процесс кроветворения. Все они усиливают обмен веществ, влияют на биосинтез. В биосистемах они выступают как в качестве синергистов, так и антагонистов. Синергизм 3*d*-элементов, например, в процессе кроветворения связан, возможно, с участием ионов этих элементов в различных этапах синтеза форменных элементов крови.

Синергизм 3*d*-элементов проявляется также и в том, что введение в рацион животных солей $Cu^{2+}$, $Co^{2+}$, $Mn^{2+}$ и $Zn^{2+}$ увеличивает продуктивность и повышает качество молока. Можно отметить и другие случаи взаимозамещаемости ионов 3*d*-элементов в биосистемах: так, ионы никеля, марганца и железа замещают друг друга в живых организмах, участвуя в аналогичных ферментативных процессах.

*p*-Элементы IIIA-группы входят в состав биомолекул, связываясь с атомами кислорода. Исключение составляет таллий, для которого характерно образование связи с атомами серы. Очевидно, с этим связана высокая токсичность таллия, блокирующего сульфгидрильные (—SH) группы ферментов:

$$E—SH + Tl^+ \rightarrow E—S—Tl + H^+$$ (E—SH — фермент)

Элементы IVA-группы входят в состав биомолекул, связываясь с атомами различных элементов. Углерод образует полимерные гомоцепи и соединяется с водородом, кислородом, азотом, серой, селеном и иодом. Остальные же элементы этой группы образуют преимущественно связи через атом кислорода, а свинец и через серу. Очевидно, различный характер связи элементов этой группы обусловливает практическое отсутствие их взаимозамещаемости, а склонность свинца образовать связь с атомами серы определяет его токсическое действие (блокирование сульфгидрильных групп ферментов).

*p*-Элементы VA-группы также входят в состав биомолекул, образуя связи с атомами различных элементов. Для азота в биомолекулах характерны связи с углеродом и водородом. Фосфор связывается через кислород, мышьяк, сурьма и висмут — через кислород и серу. Это обусловливает отсутствие взаимозамещаемости азота и фосфора, а также этих элементов с мышьяком, сурьмой и висмутом. Наоборот, склонность мышьяка, сурьмы и висмута образовать связи с серой определяет их взаимозамещаемость в организме. Обычно они выступают как синергисты.

Элементы VIA-группы образуют в биомолекулах связи с различными элементами, в том числе и друг с другом. Для кислорода характерны связи O—H, O—C, O—M, O—P, O—O; для серы S—H, S—C, S—M, S—S, S—O, S—Se; для селена Se—H, Se—M, Se—C, Se—Se, Se—O. Кислород резко отличается по физико-химическим характеристикам от серы и селена, в то время как эти элементы сходны по свойствам и могут взаимно замещаться в биохимических реакциях, например в процессах белкового обмена. Обычно они выступают в качестве синергистов.

*p*-Элементы VIIA-группы — бром и хлор обычно находятся в организме в виде гидратированных ионов $Г^-$, а фтор и иод — в связанном состоянии. Иод в организме образует соединения со связью C—I. Фтор связывается с металлами (Ca, Mg, Fe). По физико-химическим характеристикам и склонности к координации с биогенными элементами фтор резко отличается от других галогенов, поэтому он мало участвует в замещении ионов хлора, брома и иода. Три последних элемента близки по свойствам и замещают друг друга в организме. При этом они проявляют как синергизм, так и антагонизм.

Синергизм и антагонизм элементов изучен еще недостаточно. Исследование этого вопроса чрезвычайно важно, так как решение его позволяет раскрыть биологическую роль элементов, создавать новые лекарственные препараты.

Взаимосвязь между физико-химическими характеристиками элементов и их биологическим действием позволяет прогнозировать результат поступления различных соединений этих элементов в организм человека.

## 5.6. Человек и биосфера. Технический прогресс и окружающая среда. Экология

Согласно В. И. Вернадскому, биосфера не только среда, в которой происходит жизнедеятельность, но и сама она является результатом этой жизнедеятельности. Специфика биосферы в том, что в ней постоянно происходит обусловленный деятельностью различных организмов круговорот элементов и имеют место связанные с этим круговоротом потоки энергии.

Реальные зоны, в которых в результате жизнедеятельности осуществляется круговорот элементов, называются *экосистемами* или, как назвал их акад. В. Н. Сукачев (1880—1967), *биогеоценозами*.

Положение человека в биосфере противоречиво. С одной стороны, человек как биологический вид является составной частью экосистем на нашей планете. Человек не способен создавать в своем организме органические вещества из неорганических, он их получает с растительной и животной пищей. Это означает, что экологические системы, с которыми связан человек в смысле питания, должны быть продуктивными. Воздушная среда для жизнедеятельности человека должна быть чистой. С другой стороны, в своей жизнедеятельности человек может нарушать ход естественного биогенного круговорота. Окружающую среду загрязняют многие отрасли промышленности и даже отходы домашнего хозяйства, а также химические предприятия. Воздух над ними насыщен мельчайшими твердыми частицами и ядовитыми газами.

Загрязнение атмосферного воздуха происходит также в результате газовых выбросов при получении оксидов металлов из сульфидных руд:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

В этих выбросах кроме серы диоксида содержится и азот диоксид. При их взаимодействии с водой в облаках образуются кислоты (кислотные дожди). Как правило, pH дождевой воды равен 5,6. Однако при сильных выбросах значение pH достигает 4,3 и даже 1,5. Повышение уровня кислотности озер и прудов в результате выпадения таких осадков делает невозможным разведение в них рыбы. Предполагается, что кислотные дожди оказывают неблагоприятное влияние также на урожайность зерновых культур и состояние лесов (рис. 5.6). Особенно опасны кислые осадки на безизвестняковых почвах, которые не обладают буферным действием. Кислотность воды в озерах таких местностей повышается ($pH < 5$).

Пагубное действие кислотных дождей проявляется и в том, что они переводят в раствор металлы из твердых оксидов, в том числе и токсичные металлы:

$$ZnO\ (т) + 2H^+ = Zn^{2+}\ (р) + H_2O$$

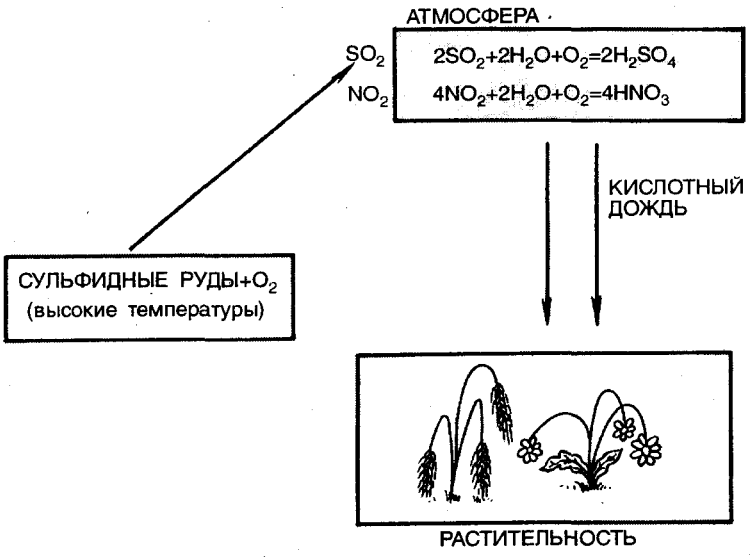



Рис. 5.6. Газовые выбросы — гибель растительного мира

При работе двигателей внутреннего сгорания выделяются оксиды азота и образуется озон:

$$N_2 + O_2 + 2NO \text{ (в цилиндре двигателя)}$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2$$
$$NO_2 + h\nu = NO + O$$
$$O + O_2 = O_3$$

которые загрязняют атмосферу. Образующийся в избытке в результате этого процесса сильный окислитель озон обладает раздражающим действием.

Для повышения эффективности сгорания горючего для автомобилей используют алкильные соединения свинца. Чтобы избежать образования нелетучих соединений, загрязняющих двигатель, добавляют к бензину дибромэтан и дихлорэтан:

$$(C_2H_5)_4Pb + C_2H_4Г_2 + 16O_2 = PbГ_2 + 10CO_2 + 12H_2O$$
$$(Г = Cl \text{ или } Br)$$

Образующиеся в результате реакции летучие галогениды свинца создают в атмосфере аэрозоли в концентрации 10—50 мкг/м$^3$. В атмосфере некоторых районов содержание свинца в 1000 раз превышает естественный уровень.

Большую опасность представляют и другие токсичные металлы, например ртуть, кадмий. Известно, что ртуть в небольших количествах остается в электролизерах при производстве натрия гидроксида и хлора. Сточные воды, содержащие ртуть, загрязняют водоемы, происходит накопление этого токсичного металла на дне рек, морей, океанов.

Внедрение в химическое производство и сельское хозяйство реагентов, способных закомплексовывать ионы металлов, вызывает нежелательные сдвиги природных равновесий. К таким реагентам относятся, например, комплексоны, сбрасываемые в больших количествах в природные водоемы предприятиями, применяющими эти вещества для снижения жесткости воды.

Таким образом, деятельность человека изменяет окружающую среду и становится опасной для самого человека.

### 5.7. Связь эндемических заболеваний с особенностями биогеохимических провинций

Наряду с заболеваниями, вызванными загрязнениями окружающей среды, существуют заболевания, связанные с аномальным содержанием некоторых элементов в почве, водоемах той или иной географической зоны. Такие заболевания называются *эндемическими*.

А. П. Виноградов, развивая идеи В. И. Вернадского о роли элементного состава почвы в эволюции живых организмов, создал учение о биогеохимических провинциях.

**Биогеохимические провинции — это территории, в почве которых содержание химических элементов отличается от среднего.**

В живых организмах, в том числе и в организмах людей, проживающих в этих провинциях, протекают специфические биохимические реакции.

Существуют биогеохимические провинции с пониженным и повышенным содержанием в них какого-либо элемента, например, геохимическая провинция с повышенным содержанием стронция (река Уров, Восточная Сибирь), меди (Башкирстон), молибдена (некоторые районы Армении), пониженным содержанием иода (западные области Украины), кобальта (Ярославская область).

В настоящее время твердо установлено, что недостаток определенных химических элементов в почве приводит, соответственно, к пониженному уровню этих элементов в организме людей, проживающих в данной местности, и к тем или иным заболеваниям.

Таким образом, существует тесная связь между живой и неживой природой. Обычно содержание элемента в живых организмах соответствует содержанию этого элемента в земной коре. Макроэлементы обладают оптимальными ионными и атомными радиусами, электронным строением для образования биомолекул. Их природные соединения хорошо растворимы в воде. Большую роль в жизнедеятельности организмов играют и микроэлементы. Так же, как и химические свойства, биологическая роль элементов зависит от их положения в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. В живых организмах постоянно происходит обмен химических элементов. В таком обмене в основном прини-

мают участие элементы с близкими физико-химическими характеристиками, такими, как ионные радиусы, энергия ионизации, координационные числа, устойчивость однотипных комплексных соединений с биолигандами. При этом наблюдаются как случаи синергизма, так и антагонизма.

Макро- и микроэлементы и их соединения широко используют в медицинской практике, сельском хозяйстве.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. В земной коре массовая доля алюминия составляет 7,45 %. Почему в живых организмах алюминий содержится в очень незначительных количествах?
2. Какие существуют классификации химических элементов, входящих в живые организмы?
3. В земной коре меди содержится значительно меньше, чем титана, а в живом организме меди содержится в десятки раз больше. Как это можно объяснить?
4. При судебно-медицинской экспертизе было установлено повышенное содержание кальция и пониженное содержание натрия и калия в печени. Отравление каким веществом могло иметь место?
5. Какова биогенная роль *s*-элементов IA- и IIA-групп?
6. В каком состоянии большинство *p*-элементов находится в организме?
7. Назовите основные биологические функции, выполняемые *d*-элементами в организме?
8. Существует ли взаимосвязь между токсичностью металлов и их электроотрицательностью, между токсичностью металлов и растворимостью их сульфидов?
9. Кислотные дожди — это атмосферные осадки с pH$<$5,6. Почему нельзя просто указать, что осадки имеют pH$<$7?
10. Назовите примеры пагубного влияния кислотных дождей на перевод в раствор токсичных металлов.
11. В некоторых районах Армении в почве имеется повышенное содержание молибдена. Какое эндемическое заболевание встречается у населения этих районов?

# Глава 6
# s-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

**Изучив эту главу, вы должны научиться:**

**характеризовать общие свойства *s*-элементов и зависимость химических свойств соединений *s*-элементов от свойств атомов;**

**применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений, раскрытия химизма действия важных лекарственных препаратов, биологической роли *s*-элементов;**

**прогнозировать токсичность действия соединений *s*-элементов.**

## 6.1. Общая характеристика s-элементов (s-блок)

К блоку *s*-элементов относятся 13 элементов, общим для которых является застраивание в их атомах *s*-подуровня внешнего энергетического уровня. Электронная формула внешней оболочки элементов IA-группы и водорода $ns^1$ $\left(э \oplus\right)$, а элементов IIA-группы и гелия $ns^2$ $\left(э \oplus\right)$. Хотя водород и гелий относят

| Период | Группа | |
|---|---|---|
| *n* | IA | IIA |
| 1 | (H) | |
| 2 | [Li] ? | Be |
| 3 | (Na) | (Mg) |
| 4 | (K) | (Ca) |
| 5 | *Rb | Sr |
| 6 | Cs | Ba |
| 7 | Fr | Ra |

(O) — необходимые элементы

[ ] — биогенные элементы

к *s*-элементам, из-за специфики свойств их целесообразно рассматривать отдельно.

Как следует из электронных формул, элементы IA-группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) имеют на внешнем энергетическом уровне по одному *s*-электрону, а элементы IIA-группы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) — по два электрона.

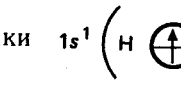
Химические свойства *s*-элементов IA- и IIA-групп сходны. *s*-Элементы легко отдают валентные *s*-электроны, т. е. они представляют собой сильные восстановители. Элементные вещества — типичные металлы, обладающие блеском, высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, химически весьма активны.

*s*-Элементы имеют малые значения энергии ионизации при относительно больших радиусах атомов и ионов. Как правило, они образуют соединения с ионным типом связи, исключение составляет водород, для которого в соединениях даже с самыми электроотрицательными элементами (например, в воде) характерна преимущественно ковалентная связь. Частично ковалентный характер связи в соединениях в известной мере имеет место у лития, бериллия и магния.

Большинство природных соединений натрия, калия, кальция, стронция растворимы в воде и слабых кислотах, и поэтому ионы этих металлов могут мигрировать из водных растворов в организм растений, животных и человека.

Водород, натрий, калий, магний, кальций — жизненно необходимы для живых и растительных организмов.

## 6.2. Водород и его соединения

Водород — наиболее легкий *s*-элемент. Электронная формула валентной оболочки $1s^1$  Водород относится к макроэлементам и играет важную роль в живых организмах. В периодической системе водород помещают как вместе с щелочными металлами, так и с галогенами. Действительно, водород сходен с элементами IA-группы — щелочными металлами (образование иона $H^+$, восстановительная способность, взаимодействие с неметаллами).

Однако гораздо большее сходство водород имеет с галогенами: газообразное состояние при обычных условиях, двухатомная молекула простого вещества $H_2$, неполярная связь в молекуле $H_2$, полярные связи в соединениях с неметаллами, образование гидрид-иона $H^-$ в соединениях с металлами NaH, $CaH_2$ (подобно иону $Г^-$ в галогенидах металлов NaГ, $CaГ_2$).

Таким образом, водород является элементом со специфическими свойствами и его следует рассматривать отдельно.

Основная особенность атома водорода заключается в том, что в отличие от других элементов его валентный электрон непосредственно находится в поле действия атомного ядра, так как отсутствуют промежуточные электронные оболочки, имеющиеся у других элементов. Другое отличие водорода — ионизированный атом — ион $H^+$ представляет собой элементарную частицу — протон весьма малых размеров ($10^{-15}$ м).

Водород является одним из самых распространенных элементов Вселенной (см. табл. 5.1).

Концентрирование водорода в организме человека — около 10 % (7 кг) по сравнению с его содержанием в земной коре (1 %) — свидетельствует об исключительной роли водорода в биологических процессах. На 100 атомов водорода в организме человека приходится всего 58 атомов остальных элементов. В организме человека водород содержится в виде различных биоорганических соединений и воды.

Известны три изотопа водорода: протий $^1_1H$, дейтерий $^2_1H$ (или D), тритий $^3_1H$ (или T). Протий и дейтерий — стабильные изотопы, тритий — радиоактивен (период полураспада 12,5 лет).

В настоящее время дейтерий широко используют в качестве метки, вводимой в различные лекарственные препараты для исследования их фармакокинетики.

Широкое применение находит и тритий, являющийся излучателем β-частиц ($^3_1T \rightarrow {}^3_2He + {}^0_{-1}\beta$). Этот изотоп используется в качестве метки для изучения различных метаболических реакций и для диагностики ряда заболеваний. Особенно часто реагенты, меченные тритием, используются при исследованиях механизма действия ферментов.

Тритий используют для определения общего количества воды в организме. Для этого в организм вводят определенное количество воды, содержащей известную долю трития. После полного усвоения введенной воды отбирают обра-

зец сыворотки крови и определяют в нем радиоактивность трития. Зная радиоактивность вводимой порции воды и радиоактивность сыворотки крови, можно рассчитать общее количество воды в организме.

Хотя дейтерий не радиоактивен, при работе с дейтерированными соединениями необходимо учитывать *токсическое действие дейтерия* на живые организмы.

**Простые вещества.** Водород образует двухатомные молекулы с электронной конфигурацией $[\sigma_s^{св}]$. Наличие трех изотопов обусловливает способность водорода образовывать молекулы *протия* $H_2$, *дейтерия* $D_2$, *трития* $T_2$, *протодейтерия* HD, *прототрития* HT, *дейтеротрития* DT.

Наибольший интерес в связи с большой распространенностью в земной коре и живых организмах изотопа протия представляют свойства простого вещества протия $H_2$ — *диводорода,* в дальнейшем именуемого просто водородом. В табл. 6.1 приведены некоторые свойства, характеризующие атом водорода и простое вещество — молекулу $H_2$.

Таблица 6.1. **Свойства атома H и диводорода $H_2$**

| Характеристика атома H | | Характеристика диводорода | |
|---|---|---|---|
| Валентный электрон | $1s^1$ | Длина связи, пм | 74 |
| Молярная масса, г/моль | 1,01 | Температура плавления, K | 13,9 |
| Радиус атома, пм | 37 | Температура кипения, K | 20,4 |
| Сродство к электрону, кДж/моль | 72 | Стандартная энтальпия диссоциации, кДж/моль | 436 |
| Энергия ионизации, кДж/моль | 1310 | Стандартный электродный потенциал, В | 0,0 |

Водород — самый легкий из всех газов. Малорастворим в воде, но хорошо растворим в некоторых металлах: Pt, Pd и др. Вследствие неполярности и большой прочности молекулы $H_2$ ($\Delta H^\circ_{дис} = 436$ кДж/моль) при комнатной температуре водород малоактивен и взаимодействует только с фтором. При нагревании водород реагирует со многими неметаллами — хлором, бромом, серой, кислородом и др. Восстановительная способность водорода используется для получения некоторых простых веществ из оксидов и галогенидов. Так, например, при высокой температуре происходит восстановление меди (II) оксида:

$$CuO(т) + H_2(г) = Cu(т) + H_2O(г)$$

Вследствие высокого поляризующего действия протон никогда не существует как таковой, он обязательно соединяется с другими атомами и молекулами, например, с водой ион водорода $H^+$ образует ион оксония $H_3O^+$. В организме человека в соединениях с углеродом, азотом, серой водород ковалентно связан. Небольшая часть водорода находится в виде иона оксония $H_3O^+$ (например, в желудочном соке). Содержащиеся в желудочном соке ионы оксония проявляют, с одной стороны, противомикробное

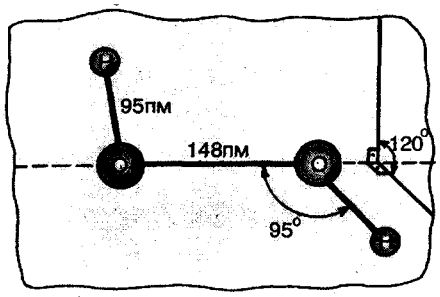



Рис. 6.1. Строение молекулы водорода-пероксида

действие — убивают многие микроорганизмы, занесенные в желудок с пищей. С другой стороны, ионы $H_3O^+$ оказывают каталитическое действие — при их участии гидролизуются белки, полисахариды и другие биоорганические соединения.

Спецификой строения атома водорода обусловлено образование водородной связи. В живых организмах водородные связи имеются как в самом растворителе — воде, так и в растворенных в ней веществах — сахарах, белках, нуклеиновых кислотах и др.

Во всех соединениях, содержащихся в живых организмах, водород имеет степень окисления +1.

Наряду со способностью отдавать электрон атом водорода может присоединять электрон. При этом образуется отрицательный ион водорода — *гидрид* — $H^-$, имеющий устойчивую электронную конфигурацию благородного газа гелия. В виде иона $H^-$ водород находится в соединениях с активными металлами — гидридах. При взаимодействии водорода с такими металлами проявляется его окислительная способность.

**Биологическая роль важнейших соединений водорода и их применение в медицине.** *Вода* — одно из самых важных и распространенных на Земле соединений водорода. Водное пространство занимает почти 75 % поверхности земного шара. В организме взрослого человека в среднем содержится 65—67 % воды, у эмбрионов (4-месячных) — 94, у новорожденных — 74 %.

Все химические реакции в организме протекают только в водной среде. Жизнь без воды невозможна.

Дистиллированная вода — фармакопейный препарат.

Тяжелую воду $D_2O$ широко применяют для изучения движения воды в растениях и скорости всасывания воды в человеческом организме. Например, использование $D_2O$ позволило установить, что в тканях некоторых растений вода двигается со скоростью 14 м в час, а вода, выпитая человеком, за 2 ч полностью распределяется по органам и тканям организма, и лишь через две недели полностью выводится из него.

В медицинской практике находит применение еще одно соединение водорода — *водородпероксид* $H_2O_2$. Это соединение является важным побочным продуктом метаболизма.

Водородпероксид — бесцветная, прозрачная жидкость. При попадании на кожу и слизистые вызывает жжение. Строение молекулы $H_2O_2$ показано на рис. 6.1. Молекула $H_2O_2$ полярна, дипольный момент $\mu = 7{,}1$ D. Наличие неподеленных пар электронов у атомов кислорода делает возможным образование донорно-акцепторных связей водородпероксида с лигандами — акцепторами электронов. Например, в таких соединениях, как $Na_4P_2O_7 \cdot nH_2O_2$ и $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2 \cdot H_2O$, содержится кристаллизационный водородпероксид.

Степень окисления кислорода в $H_2O_2$ равна $-1$, т. е. имеет промежуточное значение между степенью окисления кислорода в воде ($-2$) и в элементном кислорода $O_2^0$. Из этого следует, что водородпероксид может проявлять как свойства окислителя, так и свойства восстановителя (окислительно-восстановительная двойственность). Однако, судя по стандартным окислительно-восстановительным потенциалам полуреакций

$$\overset{-1}{H_2O_2} + 2H^+ + 2e^- = 2\overset{-2}{H_2O}\ ;\ \varphi^\circ = 1{,}78\ \text{В}$$

$$O_2^0 + 2H^+ + 2e^- = \overset{-1}{H_2O_2};\ \varphi^\circ = 0{,}68\ \text{В}$$

для водородпероксида более характерны окислительные свойства. Большинство встречающихся на практике веществ имеет более низкие окислительно-восстановительные потенциалы, чем $\varphi^\circ = 1{,}78$ В, и $H_2O_2$ может их окислять. Восстанавливать водородпероксид может лишь относительно небольшую группу веществ, потенциал $\varphi^\circ$ которых больше 0,68 В.

В качестве примера реакции, в которой $H_2O_2$ выступает окислителем, можно привести реакцию окисления никеля (II) сульфида в кислой среде до элементной серы:

$$\overset{-2}{NiS} + \overset{-1}{H_2O_2} + 2CH_3COOH = Ni(CH_3COO)_2 + S^0 + 2\overset{-2}{H_2O}$$

$$S^0 + 2e^- = S^{2-};\quad \varphi^\circ = -0{,}51\ \text{В}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O;\quad \varphi^\circ = 1{,}78\ \text{В}$$

При взаимодействии с очень сильными окислителями, например с $PbO_2$ в кислой среде, $H_2O_2$ выступает в качестве восстановителя:

$$\overset{+4}{PbO_2} + \overset{-1}{H_2O_2} + 2CH_3COOH = \overset{+2}{Pb}(CH_3COO)_2 + O_2^0 + 2H_2O$$

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O;\quad \varphi^\circ = 1{,}46\ \text{В}$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2;\quad \varphi^\circ = 0{,}68\ \text{В}$$

Чистый водородпероксид термодинамически нестабилен и при стоянии разлагается со взрывом на воду и кислород с выделением большого количества теплоты:

$$\overset{-1}{2H_2O_2}(\text{ж}) = 2\overset{-2}{H_2O} + O_2^0;\quad \Delta H^\circ = -99\ \text{кДж/моль}$$

Такое разложение $H_2O_2$ является реакцией диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления).

Водные растворы водородпероксида более устойчивы, в прохладном месте они могут сохраняться длительное время. В продажу водородпероксид обычно поступает в виде 30%-ного водного раствора — пергидроля.

Обычно в митохондриях атомы водорода, отщепленные от субстратов дегидрогеназами, передают свои электроны через цепь переносчиков кислороду $O_2$, который восстанавливается при этом до воды (на молекулу $O_2$ передаются 4 электрона, и из водной среды поступают 4 иона $H^+$, в результате чего образуется две молекулы воды):

$$O_2^0 + 4H^+ + 4e^- = 2\overset{-2}{H_2O}$$

Для клетки очень важно, чтобы, присоединив 4 электрона, молекула кислорода восстанавливалась до двух молекул воды. При неполном восстановлении кислорода, например в случае присоединения 2 электронов, образуется водородпероксид:

$$O_2^0 + 2H^+ + 2e^- = \overset{-1}{H_2O_2}$$

а при присоединении 1 электрона — надпероксидный (супероксидный) радикал $O_2^-$:

$$O_2^0 + e^- = O_2^-$$

Процесс разложения водородпероксида значительно ускоряется в присутствии солей тяжелых металлов. Катализируемое ионом металла разложение водородпероксида может приводить к образованию радикалов, наиболее важными из которых являются гидроксидный HO· и гидропероксидный $HO_2$·. Например, под действием $Fe^{2+}$ происходит разрыв связи HO—OH:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow \cdot OH + OH^- + Fe^{3+}$$

Гидроксильный радикал ·OH затем реагирует с биоорганическим веществом RH:

$$RH + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$$

Образовавшийся радикал R· окисляется до ROH:

$$R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$$
$$R^+ + H_2O \rightarrow ROH + H^+$$

Дальнейшее протекание свободнорадикальной реакции замещения приводит к образованию продуктов с более высокой степенью гидроксилирования. Аналогично действуют и другие радикалы: $HO_2^{\cdot}$, $O_2^{\cdot-}$. Важные промежуточные продукты восстановления элементного кислорода до воды — водородпероксид и супероксидный радикал очень токсичны для клетки. Токсичность

связана с тем, что $H_2O_2$ и $O_2^-$ взаимодействуют с липидным слоем клеточных мембран и повреждают их.

Аэробные клетки могут защитить себя от вредного действия водородпероксида и супероксид-радикала с помощью ферментов каталазы и супероксиддисмутазы. Под действием медьсодержащего фермента супероксиддисмутазы (СОД) супероксидный радикал превращается в водородпероксид и элементный кислород:

$$2O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{\text{СОД}} H_2O_2 + O_2$$

Под действием каталазы водородпероксид превращается в воду и элементный кислород:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{\text{каталаза}} 2H_2O + O_2$$

Освободившийся кислород принимает участие в дальнейших процессах биологического окисления.

В медицинской практике водородпероксид применяют в основном как наружное бактерицидное средство. Действие $H_2O_2$ основано на окислительной способности водородпероксида и безвредности продукта его восстановления — воды. При обработке ран выделяющийся кислород играет двойную роль: 1) оказывает противомикробное, дезодорирующее и депигментирующее действие, убивая микробные тела; 2) образует пену, способствуя переходу частиц тканевого распада во взвешенное состояние и очищению ран.

В качестве фармакопейного препарата используется 3 %-ный водный раствор водородпероксида, 6 %-ный раствор водородпероксида применяют для обесцвечивания волос. В виде 30 %-ного раствора водородпероксид применяют при лечении бородавчатой формы красного плоского лишая и для удаления юношеских бородавок.

Наряду с окислительно-восстановительными свойствами $H_2O_2$ проявляет и кислотно-основные. В молекуле водородпероксида связи между атомами водорода и кислорода полярны, поэтому в водном растворе водородпероксид ведет себя как очень слабая двухосновная кислота, т. е. отщепляет протоны. $H_2O_2$ в незначительной степени ионизирует по первой ступени:

$$H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^- \quad (K_a = 2{,}6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л})$$

Ионизация по второй ступени:

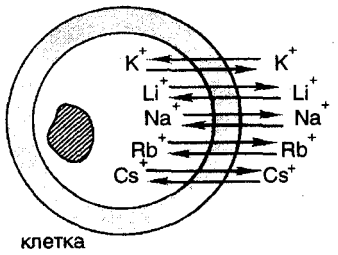
$$HO_2^- \rightleftarrows H^+ + O_2^{2-}$$

в водной среде практически не протекает. Вода — более сильная кислота, чем $HO_2^-$, и ионы водорода, образующиеся при диссоциации воды, подавляют ионизацию $HO_2^-$ (смещение влево по принципу Ле Шателье).

### 6.3. Общая характеристика *s*-элементов IA-группы. Щелочные металлы

В IA-группу входят *s*-элементы — щелочные металлы, исключительно важные для нормальной жизнедеятельности животных и человека. Наибольшее значение для живых организмов имеют макроэлементы натрий, калий.

| Период | Группа |
|---|---|
| *n* | IA |
| 2 | 3 Li ? |
| 3 | 11 Na |
| 4 | 19 K |
| 5 | 37 Rb |
| 6 | 55 Cs |
| 7 | 87 Fr |




В табл. 6.2. и 6.3 приведены некоторые свойства щелочных металлов. Электронная формула валентной оболочки атомов щелочных металлов $ns^1$ (Э ⊕), т. е. атомы этих элементов

Таблица 6.2. **Свойства атомов щелочных металлов**

| Характеристика | $_3$Li | $_{11}$Na | $_{19}$K | $_{37}$Rb | $_{55}$Cs | $_{87}$Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Валентные электроны | $2s^1$ | $3s^1$ | $4s^1$ | $5s^1$ | $6s^1$ | $7s^1$ |
| Молярная масса, г/моль | 6,9 | 23,0 | 39,1 | 85,5 | 132,9 | 223 |
| Металлический радиус атома, пм | 155 | 189 | 236 | 248 | 268 | 280 |
| Кристаллический радиус иона $Э^+$, пм | 68 | 98 | 133 | 149 | 165 | 178 |
| Энергия ионизации, кДж/моль | 520 | 496 | 419 | 403 | 375 | |

Таблица 6.3. **Свойства элементных веществ группы IA**

| Характеристика | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,9 | 2,2 |
| Температура плавления, К | 452 | 371 | 337 | 312 | 302 | 293 |
| Температура кипения, К | 1623 | 1156 | 1049 | 978 | 963 | 893 |
| Стандартный электродный потенциал ($Э^+ + e^- \rightarrow Э^0$), В | —3,05 | —2,71 | —2,92 | —2,93 | —2,92 | |
| Координационное число | 4 | 4, 6 | 4, 6 | 6, 8 | 8 | 10 |

имеют по одному валентному электрону на *s*-подуровне внешнего энергетического уровня. Соответственно, устойчивая степень окисления щелочных металлов равна +1.

Все элементы IA-группы очень сходны по свойствам, что объясняется однотипным строением не только валентной электронной оболочки, но и предвнешней (за исключением лития).

С ростом радиуса атома в группе Li—Na—K—Rb—Cs—Fr ослабевает связь валентного электрона с ядром. Соответственно, в этом ряду энергия ионизации атомов щелочных металлов уменьшается. Имея на валентных оболочках один электрон, рас-




положенный на большом расстоянии от ядра, атомы щелочных металлов легко отдают электрон. Это обусловливает низкую энергию ионизации. В результате ионизации образуются катионы $Э^+$, имеющие устойчивую электронную конфигурацию атомов благородных газов.

Все щелочные металлы имеют отрицательные стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, большие по абсолютной величине. Это характеризует их как очень сильные восстановители. По химической активности литий уступает многим металлам, несмотря на то, что его стандартный ОВ-потенциал наиболее отрицателен ($\varphi^\circ_{Li^+/Li} = -3{,}05$ В). Такое значение лития $\varphi^\circ_{Li^+/Li}$ обусловлено большей энергией гидратации ионов $Li^+$ по сравнению с ионами других щелочных металлов.

Вследствие незначительного поляризующего действия (устойчивая электронная структура, большие размеры, малый заряд ядра) комплексообразование для ионов щелочных металлов, в особенности для ионов $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$, $Fr^+$, малохарактерно. Тем не менее они способны образовать комплексные соединения с некоторыми биолигандами.

Несмотря на общность свойств, натрий и в особенности литий отличаются от других щелочных металлов. Последнее прежде всего обусловлено существенным различием радиусов их атомов и строения электронных оболочек.

Сходство электронного строения ионов щелочных металлов,

а следовательно, и физико-химических свойств соединений определяет и близость их действия на биологические процессы. Различия в электронной структуре обусловливают их разную биологическую роль. На этой основе можно прогнозировать поведение щелочных металлов в живых организмах.

Так, натрий и литий накапливаются во внеклеточной жидкости, а калий, рубидий и цезий — во внутриклеточной. Вследствие близких значений радиусов ионов (разность радиусов $\Delta r = 30$ пм), энергий ионизации ($\Delta E_и = 24{,}1$ кДж/моль), одинаковых координационных чисел в живых организмах натрий и литий ведут себя сходным образом. Эти элементы, как правило, близки по оказываемому биологическому действию. Например, они очень похожи по ферментоактивирующим свойствам.

Близость свойств натрия и лития обусловливает их взаимозамещаемость в организме. В связи с этим при избыточном введении ионов натрия или лития в организм они способны эквивалентно замещать друг друга. На этом основано введение натрия хлорида при отравлении солями лития. В соответствии с принципом Ле Шателье равновесие между ионами натрия и лития в организме сдвигается в направлении выведения ионов $Li^+$, что приводит к снижению его концентрации и достижению лечебного эффекта. Известные примеры влияния взаимозамещения натрия и лития на активность ферментативных процессов показывают, что в четырех случаях из пяти натрий является синергистом лития и только в одном случае антагонистом.

Рубидий и цезий близки по физико-химическим свойствам к иону калия [$\Delta r(K^+ - Rb^+) = 16$ пм, $\Delta E_и(K - Rb) = 15{,}4$ кДж/моль, $\Delta r(K^+ - Cs^+) = 32$ пм, $\Delta E_и(K - Cs) = 43{,}5$ кДж/моль], поэтому в живых организмах они ведут себя сходным образом. В изученных системах калий, рубидий и цезий являются синергистами, а с литием — антагонистами. На сходстве рубидия и калия основано введение в организм солей калия при отравлении солями рубидия.

Натрий и калий, как правило, являются антагонистами, но в ряде случаев близость многих физико-химических свойств обусловливает их взаимозамещение в живых организмах. Так, например, при увеличении количества натрия в организме усиливается выведение калия почками, т. е. наступает гипокалиемия.

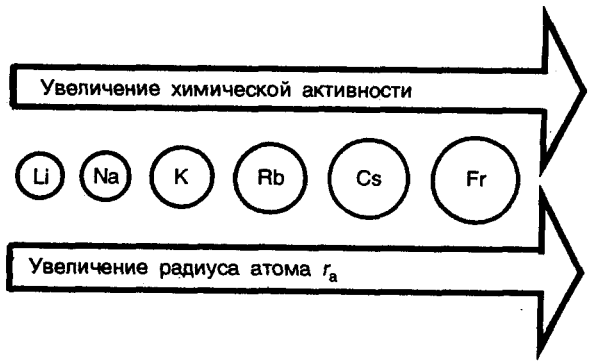
Щелочные металлы относятся к числу наиболее активных в химическом отношении элементов. Химическая активность щелочных металлов закономерно увеличивается с ростом радиуса атомов.

При взаимодействии с кислородом литий образует оксид $Li_2O$, а остальные щелочные металлы — пероксиды $Na_2O_2$ и надпероксиды $KO_2$, $RbO_2$, $CsO_2$. Например:

$$4Li(т) + O_2(г) = 2Li_2O(т)$$

$$2Na(т) + O_2(г) = Na_2O_2(т)$$

$$K(т) + O_2(г) = KO_2(т)$$




Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов — сильные окислители. Натрий пероксид и калий надпероксид применяют в замкнутых объектах (подводных лодках, космических кораблях) для поглощения углерода диоксида и регенерации кислорода:

$$2Na_2O_2\ (т) + 2CO_2\ (г) = 2Na_2CO_3\ (т) + O_2\ (г)$$
$$4KO_2\ (т) + 2CO_2\ (г) = 2K_2CO_3\ (т) + 3O_2\ (г)$$

Активно взаимодействуют щелочные металлы с галогенами, образуя галогениды ЭГ; с серой — с образованием сульфидов $Э_2S$. Непосредственно с азотом щелочные металлы, за исключением лития, не реагируют.

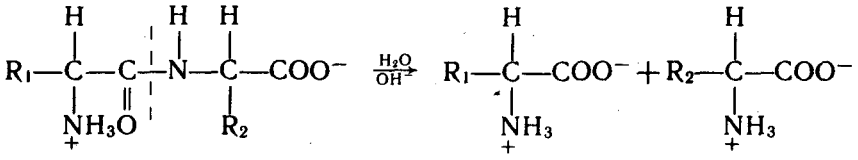
Все щелочные металлы непосредственно взаимодействуют с водой образуя гидроксиды ЭОН (щелочи):

$$2Э\ (т) + 2H_2O\ (ж) = 2ЭОН\ (р) + H_2\ (г)$$

Интенсивность взаимодействия с водой значительно увеличивается в ряду Li — Cs. Гидроксиды образуются и при взаимодействии с водой оксидов щелочных металлов:

$$Э_2O\ (т) + H_2O\ (ж) = 2ЭОН\ (р)$$

Щелочи — относительно легкоплавки и хорошо растворимы в воде (за исключением LiOH). Твердые щелочи и их концентрированные растворы разъедающе действуют на живые ткани вследствие обезвоживания и щелочного гидролиза белков:




Поэтому работа с ними требует защитных мер предосторожности.

Большинство солей щелочных металлов хорошо растворимы в воде (исключение составляют соли лития: $Li_2CO_3$, LiF, $Li_3PO_4$). С многоосновными кислотами щелочные металлы образуют как средние ($Э_2SO_4$, $Э_3PO_4$, $Э_2CO_3$, $Э_2SO_3$ и др.), так и кислые ($ЭHSO_4$, $ЭH_2PO_4$, $Э_2HPO_4$, $ЭHCO_3$ и т. д.) соли.

### 6.4. Биологическая роль s-элементов IA-группы. Их применение в медицине

По содержанию в организме человека натрий (0,08 %) и калий (0,23 %) относятся к макроэлементам, а остальные щелочные металлы — литий ($10^{-4}$ %), рубидий ($10^{-5}$ %), цезий ($10^{-4}$ %) — к микроэлементам. Щелочные металлы в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Натрий и калий относятся к жизненно необходимым элементам, постоянно содержатся в организме, участвуют в обмене веществ. Литий, рубидий и цезий также постоянно содержатся в организме, однако физиологическая и биохимическая роль их мало выяснена. Их можно отнести к примесным микроэлементам. В организме человека щелочные металлы находятся в виде катиона $Э^+$.

**Литий**. Содержание лития в организме человека около 70 мг (10 ммоль) — $10^{-4}$ % (см. табл. 5.1). Соединения лития у высших животных концентрируются в печени, почках, селезенке, легких, крови, молоке. Максимальное количество лития найдено в мышцах человека (см. рис. 5.4). Биологическая роль лития как микроэлемента пока до конца не выяснена.

Доказано, что на уровне клеточных мембран ионы лития (при достаточной концентрации) конкурируют с ионами натрия при проникновении в клетки. Очевидно, замещение ионов натрия в клетках ионами лития связано с большей ковалентностью соединений лития, вследствие чего они лучше растворяются в фосфолипидах.

Установлено, что некоторые соединения лития оказывают положительное влияние на больных маниакальной депрессией. Всасываясь из желудочно-кишечного тракта, ионы лития накапливаются в крови. Когда концентрация ионов лития достигает 0,6 ммоль/л и выше, происходит снижение эмоциональной напряженности и ослабление маниакального возбуждения. Вместе с тем содержание ионов лития в плазме крови нужно строго контролировать. В тех случаях, когда концентрация ионов лития превышает 1,6 ммоль/л, возможны отрицательные явления.

**Натрий**. Содержание натрия в организме человека массой 70 кг составляет около 60 г (2610 ммоль) — 0,08 % (см. табл. 5.3). Из этого количества 44 % натрия находится во внеклеточной жидкости и 9 % — во внутриклеточной. Остальное количество натрия находится в костной ткани, являющейся местом депонирования иона $Na^+$ в организме. Около 40 % натрия, содержащегося в костной ткани, участвует в обменных

процессах и благодаря этому скелет является либо донором, либо акцептором ионов натрия, что способствует поддержанию постоянства концентрации ионов натрия во внеклеточной жидкости.

Натрий является основным внеклеточным ионом. В организме человека находится натрий в виде его растворимых солей, главным образом хлорида, фосфата и водородкарбоната. Натрий распределен по всему организму: в сыворотке крови, спинномозговой жидкости, глазной жидкости, пищеварительных соках, желчи, почках, коже, костной ткани, легких, мозге (см. рис. 5.4).

Ионы натрия играют важную роль в обеспечении постоянства внутренней среды человеческого организма, участвуют в поддержании постоянного осмотического давления биожидкости (*осмотического гомеостаза*). В виде противоионов в соединениях с фосфорной кислотой (фосфатная буферная система $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$) и органическими кислотами натрий обеспечивает кислотно-основное равновесие организма. Ионы натрия участвуют в регуляции водного обмена и влияют на работу ферментов. Вместе с ионами калия, магния, кальция, хлора ион натрия участвует в передаче нервных импульсов и поддерживает нормальную возбудимость мышечных клеток. При изменении содержания натрия в организме происходят нарушения функций нервной, сердечно-сосудистой и других систем, гладких и скелетных мышц. Натрий хлорид NaCl служит основным источником соляной кислоты для желудочного сока.

В организм человека натрий поступает в основном в виде поваренной соли. Истинная ежедневная потребность организма в натрии составляет 1 г, хотя среднее потребление этого элемента достигает 4—7 г. Непрерывное избыточное потребление NaCl способствует появлению гипертонии. В организме здорового человека поддерживается равновесие между количеством потребляемого и выделяемого натрия. Около 90 % потребляемого натрия выводится с мочой, а остальные — с потом и калом.

Многие важные биологические процессы осуществляются только при условии различного ионного и молекулярного состава внутри клеток и во внеклеточной жидкости. Так, концентрация ионов $Na^+$ внутри клетки примерно в 15 раз меньше, чем во внеклеточной жидкости. Наоборот, концентрация ионов калия приблизительно в 35 раз выше внутри клетки, чем вне ее.

Чтобы поддержать такое распределение, ионы $K^+$ должны постоянно перемещаться из внешней среды, где их концентрация ниже, внутрь клетки, т. е. в среду с более высокой концентрацией ионов $K^+$. Напротив, ионы натрия из клетки, внутри которой их концентрация меньше, перемещаются во внеклеточную жидкость с более высокой концентрацией ионов $Na^+$.

Этот процесс приводит к повышению энергии Гиббса $\Delta G$, а следовательно, в соответствии со 2-м законом термодинамики, самопроизвольно протекать не может. Нормальное распределение ионов обеспечивается работой натрий-калиевых насосов. Эти насосы, обеспечивающие перенос ионов через плазматическую мембрану против градиента концентрации и поддерживающие этот градиент, требуют большой затраты энергии. Поэтому,

как и многие другие биохимические процессы, перенос ионов $Na^+$ и $K^+$ через клеточные мембраны сопряжен с экзоэргонической реакцией гидролиза АТФ.

Натрий-калиевый градиент обусловливает возникновение разности потенциалов на клеточной мембране. За счет энергии гидролиза одной молекулы АТФ три иона $Na^+$ выводятся из клетки, а два иона $K^+$ поступают внутрь клетки (рис. 6.2). Такой дисбаланс электрических зарядов и служит причиной возникновения разности потенциалов на плазматической мембране, в частности нервных волокон. При этом внутренняя сторона мембраны заряжена отрицательно по отношению к внешней поверхности мембраны.

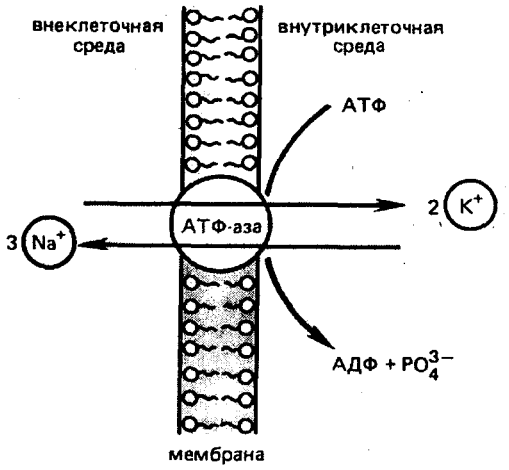



Рис. 6.2. Схема действия $Na^+$-, $K^+$-АТФазы и возникновение разности потенциалов на клеточных мембранах

*Изотонический раствор* NaCl (0,9 %) для инъекций вводят подкожно, внутривенно и в клизмах при обезвоживании организма и при интоксикациях, а также применяют для промывания ран, глаз, слизистой оболочки носа, а также для растворения различных лекарственных препаратов.

*Гипертонические растворы* NaCl (3—5—10 %) применяют наружно в виде компрессов и примочек при лечении гнойных ран.. Применение таких компрессов способствует по законам осмоса отделению гноя из ран и плазмолизу бактерий (антимикробное действие). 2—5 %-ный раствор NaCl назначают внутрь для промывания желудка при отравлении $AgNO_3$, который при этом превращается в малорастворимый и нетоксичный серебра хлорид:

$$Ag^+ (р) + Cl^- (р) = AgCl (т)$$

Натрий водородкарбонат (натрий гидрокарбонат, сода двууглекислая, сода питьевая) $NaHCO_3$ используют при различных заболеваниях, сопровождающихся повышенной кислотностью — ацидозом (диабет и др.). Механизм снижения кислотности заключается во взаимодействии $NaHCO_3$ с кислыми продуктами. При этом образуются натриевые соли органических кислот, которые в значительной мере выводятся с мочой, и углерод диоксид, покидающий организм с выдыхаемым воздухом:

$$NaHCO_3\ (р) + RCOOH\ (р) \rightarrow RCOONa\ )\ (р) + H_2O\ (ж) + CO_2\ (г)$$

Используют $NaHCO_3$ и при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. При приеме $NaHCO_3$ протекает реакция нейтрализации избыточной соляной кислоты:

$$NaHCO_3\ (р) + HCl\ (р) = NaCl\ (р) + H_2O\ (ж) + CO_2\ (г)$$

Следует иметь в виду, что применение $NaHCO_3$ вызывает ряд побочных эффектов. Выделяющийся при реакции углерод диоксид раздражает рецепторы слизистой оболочки желудка и вызывает вторичное усиление секреции, кроме того, он может способствовать перфорации стенки желудка при язвенной болезни.

Слишком большая доза $NaHCO_3$ в результате гидролиза приводит к алкалозу, что не менее вредно, чем ацидоз.

Растворы натрия водородкарбоната применяют в виде полосканий, промываний при воспалительных заболеваниях глаз, слизистых оболочек верхних дыхательных путей. Действие $NaHCO_3$ в качестве антисептического средства основано на том, что в результате гидролиза, протекающего в очень незначительной степени, водный раствор $NaHCO_3$ проявляет слабощелочные свойства:

$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2CO_3$$

При воздействии щелочей на микробные клетки происходит осаждение клеточных белков и вследствие этого гибель микроорганизмов.

Натрий сульфат (глауберова соль) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ применяют в качестве слабительного средства. Эта соль медленно всасывается из кишечника, что приводит к поддержанию повышенного осмотического давления в полости кишечника в течение длительного времени. В результате осмоса происходит накопление воды в кишечнике, содержимое его разжижается, сокращения кишечника усиливаются и каловые массы быстрее выводятся.

Натрий тетраборат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ применяют наружно как антисептическое средство для полосканий, спринцеваний, смазываний. Антисептическое действие $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ аналогично $NaHCO_3$ и связано с щелочной реакцией среды водного раствора этой соли вследствие ее гидролиза, а также с образованием противомикробного лекарственного средства борной кислоты:

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 + 2NaOH$$

Натрий гидроксид в виде 10 %-ного раствора входит в состав силамина, применяемого в ортопедической практике для отливки огнеупорных моделей при изготовлении цельнолитых протезов из кобальтохромового сплава.

Радиоактивный изотоп $^{24}Na$ в качестве метки применяют для определения скорости кровотока, кроме того, он используется для лечения некоторых форм лейкемии.

**Калий**. Содержание калия в организме человека массой 70 кг составляет примерно 160 г (4090 ммоль) — 0,23 % (см. табл. 5.3). Калий является основным внутриклеточным катионом, составляя $^2/_3$ от общего количества активных клеточных катионов.

Из общего количества калия, содержащегося в организме, 98 % находится внутри клеток и лишь около 2 % — во внеклеточной жидкости. Калий распространен по всему организму. Его топография: печень, почки, сердце, костная ткань, мышцы, кровь, мозг и т. д. (см. рис. 5.4). Ионы калия $K^+$ играют важную роль в физиологических процессах — сокращении мышц, нормальном функционировании сердца, проведении нервных импульсов, обменных реакциях. Ионы $K^+$ являются важными активаторами ферментов, находящихся внутри клетки.

Калий, как уже отмечалось выше, в большинстве случаев является антагонистом натрия.

Ионы $Na^+$ и $K^+$ принимают участие в биокатализе, образуя смешанные комплексы типа фермент — катион — субстрат.

Подтверждением того, что комплексообразование калия с ферментами и субстратами играет важную роль в транспорте ионов, является образование комплексов этих катионов с антибиотиком *валиномицином*. Уже давно известно, что антибиотики, подобные валиномицину, вызывают транспорт ионов калия в митохондрии. Валиномицин образует прочный комплекс с ионами калия, в то время как ион натрия связывается этим антибиотиком в очень незначительной степени. Вследствие этого валиномицин можно рассматривать как биологическую модель переносчика ионов калия через плазматические мембраны в клетку.

Взрослый человек обычно потребляет с пищей 2—3 г калия в сутки. Концентрация ионов калия $K^+$ во внеклеточных жидкостях, включая плазму, составляет в норме 3,5—5,5 ммоль/л, а концентрация внутриклеточного калия — 115—125 ммоль/л.

При калиевом истощении применяют калий хлорид KCl 4—5 раз в день по 1 г.

**Рубидий и цезий**. По содержанию в организме человека рубидий ($10^{-5}$ %) и цезий ($10^{-4}$ %) относятся к микроэлементам. Они постоянно содержатся в организме, но биологическая роль их еще не выяснена. Являясь полным аналогом калия, рубидий также накапливается во внутриклеточной жидкости и может в различных процессах замещать эквивалентное количество калия. Синергист калия — рубидий активирует многие те же самые ферменты, что и калий, пируватфосфокиназу, альдегиддегидрогеназу и др.

Радиоактивные изотопы $^{137}Cs$ и $^{87}Rb$ используют в радиотерапии злокачественных опухолей, а также при изучении мета-

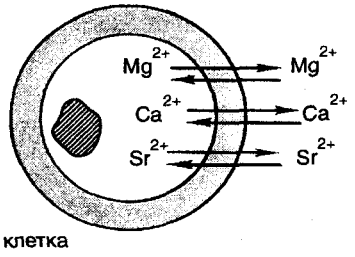
болизма калия. Благодаря быстрому распаду их можно даже вводить в организм, не опасаясь длительного вредного воздействия.

**Франций**. Это радиоактивный химический элемент, полученный искусственным путем. Имеются данные, что франций способен избирательно накапливаться в опухолях на самых ранних стадиях их развития. Эти наблюдения могут оказаться полезными при диагностике онкологических заболеваний.

Таким образом, из элементов IA-группы физиологически активны Li, Rb, Cs, а Na и K — жизненно необходимы. Близость физико-химических свойств Li и Na, обусловленная сходством электронного строения их атомов, проявляется и в биологическом действии катионов (накопление во внеклеточной жидкости, взаимозамещаемость). Аналогичный характер биологического действия катионов элементов больших периодов — $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$ (накопление во внутриклеточной жидкости, взаимозамещаемость) также обусловлен сходством их электронного строения и физико-химических свойств. На этом основано применение препаратов натрия и калия при отравлении солями лития и рубидия.

## 6.5. Общая характеристика s-элементов IIA-группы. Щелочно-земельные металлы

| Период | Группа |
|---|---|
| n | IIA |
| 2 | 4 Be |
| 3 | 12 Mg |
| 4 | 20 Ca |
| 5 | 38 Sr |
| 6 | 56 Ba |
| 7 | 88 Ra |




Во вторую группу периодической системы входят бериллий, магний и щелочно-земельные металлы — кальций, стронций, барий, радий, имеющие большое значение в жизнедеятельности. Наиболее важными среди этих элементов для живых организмов являются макроэлементы магний и кальций и микроэлементы стронций и барий. Магний входит в состав многих ферментатив-

ных систем, а кальций является главным компонентом костной ткани. Стронций оказывает влияние на процессы в костной ткани, а барий, очевидно, играет определенную роль в функционировании органов зрения. Если о биологической роли магния и кальция многое известно, то влияние микроэлементов стронция, бария и радия на живые организмы изучено очень мало. В живых организмах эти элементы находятся в степени окисления +2.

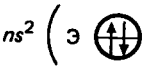
В табл. 6.4 и 6.5 приведены некоторые свойства *s*-элементов IIA-группы. Атомы этих элементов имеют по два валентных

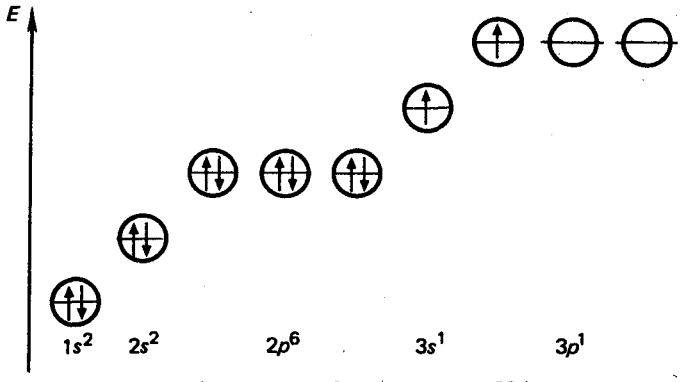
Таблица 6.4. **Свойства атомов щелочно-земельных элементов**

| Характеристика | $_{4}$Be | $_{12}$Mg | $_{20}$Ca | $_{38}$Sr | $_{56}$Ba | $_{88}$Ra |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Валентные электроны | $2s^2$ | $3s^2$ | $4s^2$ | $5s^2$ | $6s^2$ | $7s^2$ |
| Молярная масса, г/моль | 9,0 | 24,3 | 40,1 | 87,6 | 137,3 | 226 |
| Металлический радиус атома, пм | 133 | 160 | 197 | 215 | 221 | 235 |
| Кристаллический радиус иона $Э^{2+}$, пм | 34 | 74 | 104 | 120 | 138 | 144 |
| Энергия ионизации; кДж/моль | | | | | | |
| $Э \rightarrow Э^{+}$ | 899 | 738 | 590 | 549 | 503 | 509 |
| $Э^{+} \rightarrow Э^{2+}$ | 1757 | 1450 | 1145 | 1064 | 965 | 979 |

Таблица 6.5. **Свойства элементных веществ группы IIA**

| Характеристика | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Ra |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | 1,85 | 1,74 | 1,54 | 2,63 | 3,76 | 6,00 |
| Температура плавления, К | 1558 | 924 | 1123 | 1043 | 983 | 1233 |
| Температура кипения, К | 3243 | 1380 | 1753 | 1653 | 1913 | 1413 |
| Стандартный электродный потенциал ($Э^{2+} + 2e = Э^0$), В | —1,85 | —2,36 | —2,87 | —2,89 | —2,91 | —2,92 |
| Координационное число | 4 | 6 | 6,8 | 6,8 | 6,9 | 6,8 |

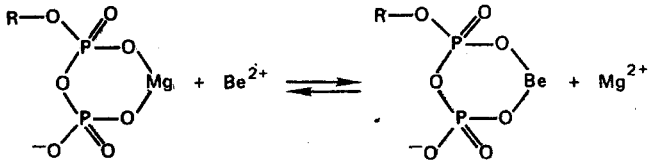
электрона на *s*-подуровне внешнего энергетического уровня, т. е. электронная формула валентной оболочки *s*-элементов IIA-группы $ns^2$  . В нормальном состоянии у атомов этих элементов нет неспаренных электронов, но при переходе атомов в возбужденное состояние один из *s*-валентных электронов переходит на *p*-подуровень. Это и обусловливает проявление степени окисления +2. Например, атом магния в возбужденном состоянии имеет следующую электронную формулу:




Степень окисления больше +2 элементы IIA-группы не проявляют.

Несмотря на то что число валентных электронов у атомов *s*-элементов IIA-группы одинаково, свойства магния и в особенности бериллия существенно отличаются от свойств щелочноземельных металлов. Последнее прежде всего обусловлено значительным различием радиусов их атомов и ионов. Отличие свойств бериллия связано и с тем, что его валентным электронам предшествует двухэлектронная оболочка. Кроме того, химические свойства бериллия и магния отличаются от свойств щелочно-земельных металлов вследствие того, что кальций, стронций, барий и радий имеют свободные *d*-орбитали, близкие по энергии к *ns*-орбиталям.

Бериллий во многом сходен с алюминием (диагональное сходство в периодической системе). Радиус атома и иона бериллия значительно меньше в сравнении с другими *s*-элементами группы. Соответственно энергия ионизации атома бериллия существенно выше, чем у остальных *s*-элементов IIA-группы. В отличие от магния и щелочно-земельных металлов бериллий является амфотерным элементом, для него характерна в значительной степени ковалентная связь с атомами других элементов. В обычных условиях бериллий образует не простые, а комплексные ионы. В ряду $Be^{2+} — Mg^{2+} — Ca^{2+} — Sr^{2+} — Ba^{2+}$ прочность комплексов с кислородсодержащими и другими лигандами уменьшается:




Способность иона $Be^{2+}$ образовывать более прочные комплексы по сравнению с ионом $Mg^{2+}$ с кислородсодержащими

лигандами, фторидами и другими, присутствующими в живых организмах, обусловливает токсическое действие этого катиона.

Например, ион бериллия подавляет активность многих ферментов, активируемых ионом $Mg^{2+}$ в результате замещения ионов магния в его комплексах с ферментами, нуклеиновыми кислотами и другими биолигандами, содержащими фосфатные группы:



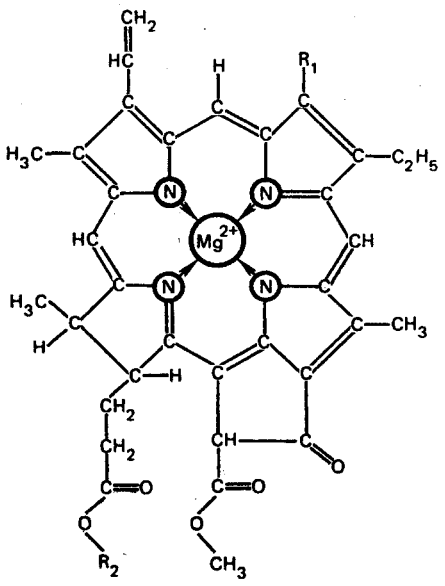

Высокопрочные тетраэдрические комплексы бериллия ($sp^3$-гибридизация орбиталей) с фосфатами хорошо растворимы по сравнению с менее прочными октаэдрическими комплексами магния ($sp^3d^2$-гибридизация орбиталей). В результате реакции замещения введенный в организм бериллий выводит из организмов в виде прочного комплекса фосфор (фосфатные группы). В свою очередь, это приводит к уменьшению содержания кальция в организме. Таким образом, в результате попадания бериллия в организм возникает заболевание «бериллиевый рахит». Так как приведенная выше реакция является обратимой, введение большого избытка солей магния приводит к смещению равновесия влево (принцип Ле Шателье) и восстановлению активности фермента.

Магний и бериллий являются антагонистами, т. е. добавление одного элемента приводит к вытеснению другого. Именно поэтому при отравлении солями бериллия вводят избыток солей магния. Вследствие токсичности соединения бериллия в медицинской практике в качестве лекарственных средств не применяются.

Магний и бериллий существенно различаются размерами атомов и ионов. Больший размер иона магния обусловливает и более высокое координационное число этого иона, как правило, равное 6 в комплексных соединениях с биолигандами. Химические связи иона магния с донорными атомами кислорода и азота биолигандов имеют более ионный характер по сравнению со связями иона бериллия. В отличие от всех остальных катионов IIA-группы, для которых предпочтительнее координация с атомами кислорода, ионы $Mg^{2+}$ преимущественно координируются с атомами азота.

Комплексные соединения магния играют огромную роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов.

Так, например, ион $Mg^{2+}$ является комплексообразователем в пигменте зеленых растений — хлорофилле — бионеорганическом соединении, играющем важную роль в процессе фотосинтеза:

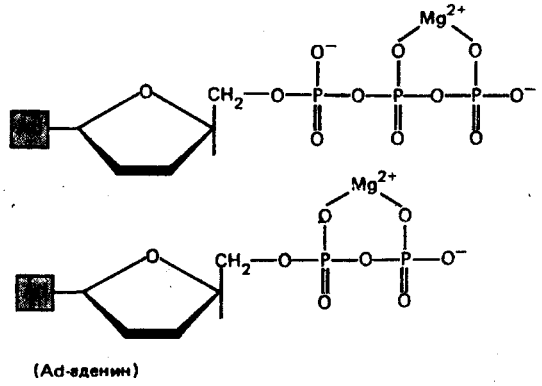


хлорофилл

$R_1$ – $CH_3$ или CHO

$R_2$ – гидрофобная цепь

Во внутриклеточной жидкости, для которой характерно высокое содержание ионов $Mg^{2+}$, аденозинтрифосфат (АТФ) и аденозиндифосфат (АДФ) присутствуют в основном в виде комплексов $MgАТФ^{2-}$ и $MgАДФ^{-}$:



(Ad-аденин)

Реакции образования комплексов запишутся в виде:

$$Mg^{2+} + АТФ^{4-} \rightleftarrows MgАТФ^{2-}$$
$$Mg^{2+} + АДФ^{3-} \rightleftarrows MgАДФ^{-}$$

Во многих ферментативных реакциях, в которых АТФ выполняет функцию донора фосфатной группы, активной формой АТФ является комплекс $MgАТФ^{2-}$. Необходимо отметить, что от концентрации ионов $Mg^{2+}$ зависит устойчивость рибосом. Ион $Mg^{2+}$ образует шестикоординационные соединения регулярной структуры в отличие от большого по размеру иона $Ca^{2+}$.

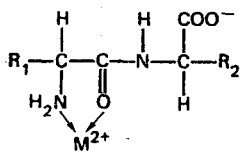
Кальций проявляет координационные числа 6, 7 или 8 и образует несимметричные комплексы. Возможным следствием является различная биологическая роль этих элементов в живых организмах. Способность ионов $Ca^{2+}$ образовывать комплексные соединения различного строения позволяет им легко «приспосабливаться» к окружающим их донорным атомам биолигандов и служить мостиками между лигандами. Очевидно, именно поэтому ион $Ca^{2+}$ гораздо эффективнее по сравнению с ионом магния вступает в качестве мостика между двумя лигандами во внеклеточном пространстве.

Интересно отметить, что ион $Ca^{2+}$ обычно бывает антагонистом иона $Mg^{2+}$ в биохимических процессах. Впрочем, в этом нет ничего удивительного, поскольку физико-химические характеристики этих элементов существенно различаются ($\Delta E_и =$ $= 148$ кДж/моль, различные координационные числа и т. д.). Так, ионы $Ca^{2+}$ подавляют активность многих ферментов, активируемых ионами $Mg^{2+}$, например аденозинтрифосфатазу.

Антагонизм ионов кальция и магния проявляется и в том, что в отличие от магния ион кальция является внеклеточным катионом. При длительном поступлении в организм избыточных количеств солей магния наблюдается усиленное выделение кальция из костной ткани и некоторых белков.

Синергизм ионов магния и кальция наблюдают в активации некоторых ферментов, однако в большинстве случаев ион $Mg^{2+}$ является активатором внутриклеточных ферментов, а ион кальция — внеклеточных.

Гораздо ближе физико-химические свойства иона магния и иона марганца $Mn^{2+}$. Вследствие этого последний часто выступает синергистом иона $Mg^{2+}$. Например, оба эти иона активируют такие ферменты, как различные фосфатазы и др. Предполагается, что активация фермента *лейцинаминопептидазы* ионами $Mg^{2+}$ и $Mn^{2+}$ происходит вследствие образования комплекса:




где $M^{2+}$—$Mg^{2+}$ или $Mn^{2+}$.

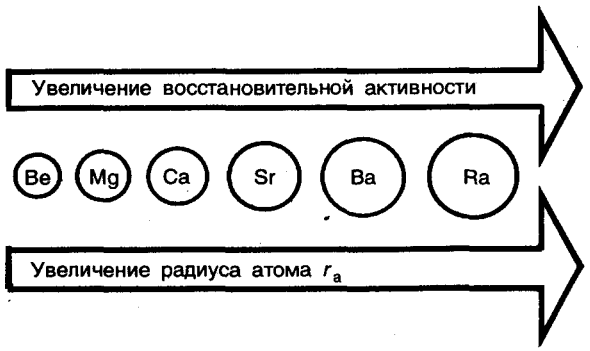
Так как кальций по физико-химическим характеристикам (радиус ионов, энергия ионизации, координационные числа) близок к стронцию и барию, то, как правило, ионы этих элементов являются синергистами иона кальция. Сходство в размерах ионов кальция и стронция приводит к наличию постоянной примеси стронция в организме.

При избытке ионов $Sr^{2+}$ возникает эндемическая уровская болезнь. Это заболевание было обнаружено у населения, проживающего у реки Уровы в Восточной Сибири. Характерными особенностями болезни являются размягчение и искривление костей. Анализ почвы этой местности показал повышенное содержание в ней стронция. Вследствие этого в костной ткани происходило вытеснение ионов кальция ионами стронция, который не способен выполнять функции ионов $Ca^{2+}$. Результатом этого процесса является возникновение стронциевого рахита.

Токсичны и соли бария. Механизм действия этих солей заключается в том, что ионы $Ba^{2+}$, имея одинаковый радиус с ионом $K^{+}$, конкурируют с ним в биохимических процессах. В результате такой взаимозамещаемости возникает гипокалиемия. Ионы бария могут проникать и в костные ткани, вызывая эндемические заболевания (например, болезнь па-пинг).

Элементы IIA-группы, за исключением бериллия, обладают выраженными металлическими свойствами. В виде простых веществ они представляют собой серебристо-белые металлы с высокими температурами плавления. По плотности, за исключением радия, они относятся к легким элементам. Вследствие существенного различия в строении пространственных кристаллических решеток многие физические свойства в ряду Be—Ra изменяются незакономерно (плотность, температуры плавления и кипения).

Элементы IIA-группы — сильные восстановители, причем восстановительная активность с увеличением радиуса атома в ряду Be—Ra закономерно возрастает. Подобно щелочным металлам, они легко окисляются на воздухе, но при этом образуются оксиды ЭО, а не пероксиды:



Как и щелочные металлы, кальций, стронций, барий, радий вытесняют водород из воды даже при комнатной температуре. При этом образуются гидроксиды $Э(OH)_2$. Активность взаимодействия с водой в ряду Ca—Sr—Ba—Ra существенно возрастает. В отличие от них бериллий не взаимодействует с водой, так как его поверхность покрыта плотной оксидной пленкой. Магний медленно взаимодействует с водой вследствие образования малорастворимого гидроксида $Mg(OH)_2$, покрывающего поверхность металла и затрудняющего дальнейшее протекание реакции.

Среди оксидов элементов IIA-группы в качестве лекарственного препарата применяют магний оксид MgO. Основные свойства магния оксида и его нерастворимость в воде обосновывают его применение в качестве антацидного средства при повышенной кислотности желудочного сока:

$$MgO\ (т) + 2HCl\ (жел.\ сок) = MgCl_2\ (р) + H_2O\ (ж)$$

Магний оксид имеет преимущество перед натрий водородкарбонатом $NaHCO_3$, так как при взаимодействии MgO с кислотой желудочного сока не происходит выделение углерода диоксида. Поэтому при действии магния оксида не наблюдается гиперсекреции. Образующийся при реакции магний хлорид, переходя в кишечник, оказывает легкий послабляющий эффект (осмотическое действие).

Смесь магний оксида MgO (85 %) и магний пероксида $MgO_2$ (15 %) является препаратом, известным под названием «магний перекись». Этот препарат применяют при желудочно-кишечных расстройствах. Эффект частично связан с антацидным действием MgO, а частично — с бактерицидным действием образующегося водородпероксида $H_2O_2$ при растворении препарата в кислом содержимом желудка:

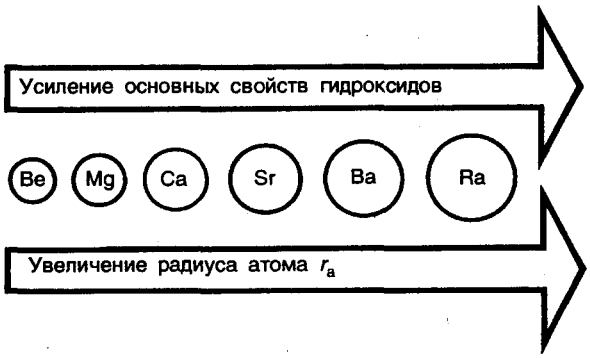
$$MgO_2\ (т) + 2HCl\ (жел.\ сок) = H_2O_2\ (р) + MgCl_2\ (р)$$

Магний оксид входит и в состав цинкофосфатных цементов (порошок «фосфат») и поликарбосиликатных цементов, которые применяют в стоматологии в качестве постоянных пломбировочных материалов. Кроме того, MgO входит в состав пломбировочного материала «цемент фосфат для фиксации несъемных протезов». Этот материал быстро затвердевает, отличается прочностью, поэтому его используют для фиксации одиночных коронок, мостов и несъемных протезов.

В основе стоматологического применения MgO, как и других оксидов — ZnO, CaO, $Al_2O_3$, лежит реакция образования малорастворимых фосфатов при перемешивании порошка фосфатных и поликарбосиликатных цементов с жидкой фазой — $H_3PO_4 \cdot xH_2O$:

$$3MgO\ (т) + 2H_3PO_4\ (р) = Mg_3(PO_4)_2\ (т)\downarrow + 3H_2O\ (ж)$$

Оксиды бериллия и магния не соединяются с водой, в то время как оксиды щелочно-земельных металлов активно взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды:




Основные свойства гидроксидов в ряду Ba—Ra закономерно усиливаются с ростом радиуса атомов. Оксиды и гидроксиды всех *s*-элементов IIA-группы, за исключением бериллия, проявляют только основные свойства. Бериллий оксид и гидроксид — амфотерны, они могут взаимодействовать как с кислотами

$$BeO\ (т) + 2HCl\ (р) = BeCl_2\ (р) + H_2O\ (ж)$$
$$Be(OH)_2\ (т) + 2HCl\ (р) = BeCl_2\ (р) + 2H_2O\ (ж)$$

так и с щелочами:

$$BeO\ (т) + 2NaOH\ (р) + H_2O\ (ж) = Na_2[Be(OH)_4]\ (р)$$
$$Be(OH)_2\ (т) + 2NaOH\ (р) = Na_2[Be(OH)_4]\ (р)$$

Амфотерность бериллия проявляется и в том, что в отличие от остальных элементов этой группы он растворяется в щелочах:

$$Be\ (т) + 2NaOH\ (р) + 2H_2O\ (ж) = Na_2[Be(OH)_4]\ (р) + H_2\ (г)$$

Из гидроксидов *s*-элементов IIA-группы в стоматологической практике используют кальций гидроксид, входящий в состав цемента и пасты, применяемые в качестве пломбировочного материала для лечебных прокладок.

Подобно щелочным металлам щелочно-земельные при высокой температуре окисляются водородом до гидридов $ЭH_2$. При нагревании *s*-элементы IIA-группы взаимодействуют с азотом, фосфором, углеродом, галогенами и другими неметаллами. В медицинской практике эти соединения, за исключением галогенидов $ЭГ_2$, не находят применения.

Многие соли элементов IIA-группы малорастворимы в воде. Так, среди галогенидов малорастворимы $CaF_2$, $MgF_2$; практически нерастворимы фосфаты магния и щелочно-земельных металлов $Э_3(PO_4)_2$, а из сульфатов хорошо растворимы только $BeSO_4$ и $MgSO_4$. С ростом порядкового номера элемента растворимость этих солей обычно понижается. Такой характер изменения растворимости солей играет важную роль в биологическом действии катионов этой группы. Так, уменьшение растворимости

кальция фосфата и карбоната по сравнению с аналогичными соединениями магния является, по-видимому, одной из причин формирования скелета всех живых организмов именно из этих соединений кальция.

В живых организмах из ионов кальция и фосфат-ионов образовался кристаллический минерал гидроксилапатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ — основное вещество костной и зубной тканей.

Хотя магний является макроэлементом, его соединения не сыграли значительной роли в построении скелета. Очевидно, это связано с лучшей растворимостью магния фосфата $Mg_3(PO_4)_2$ и основного карбоната $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$ по сравнению с кальцием фосфатом и карбонатом.

Так как микроэлементы стронций и барий по физико-химическим характеристикам (радиусы ионов, энергия ионизации, координационные числа и т. д.) сходны с кальцием, то, попадая в больших количествах в организм, они могут замещать ионы кальция в костной ткани. Такое замещение имеет место вследствие того, что растворимость фосфатов щелочно-земельных металлов уменьшается в ряду Ca—Sr—Ba и равновесие:

$$3SrX_2\ (р) + Ca_3(PO_4)_2\ (т) \rightleftarrows Sr_3(PO_4)_2\ (т) + 3CaX_2\ (р)$$

где $X = Cl^-$, $HCO_3^-$ и др., смещается вправо.

Как уже упоминалось, именно в результате замещения ионов кальция в костной ткани на стронций возникает «стронциевый» рахит — повышенная ломкость костей. Образование очень прочного и малорастворимого бария фосфата $Ba_3(PO_4)_2$ в костной ткани, нервных клетках и мозговом веществе обусловливает токсичность иона $Ba^{2+}$.

Однако следует отметить, что в активации некоторых ферментов ионы бария и стронция являются синергистами кальция.

Многие соли кальция и магния находят применение в медицине. Антацидным и легким слабительным действием обладает магний карбонат основной $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot H_2O$ (белая магнезия), механизм действия которого аналогичен магния оксиду MgO.

Магний сульфат (горькая соль) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ оказывает при парентеральном введении успокаивающее действие на центральную нервную систему. В зависимости от дозы может наблюдаться седативный, снотворный или наркотический эффект. Действие препарата основано на том, что ионы $Mg^{2+}$ в зависимости от концентрации блокируют или обеспечивают нервно-мышечную передачу, они понижают возбудимость дыхательного центра, а также угнетают сосудодвигательный центр, вследствие чего снижают артериальное давление.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ применяют и как слабительное. При пероральном приеме магния сульфата из-за плохой его всасываемости, как и в случае $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, в просвете кишечника создается высокое осмотическое давление, что приводит к диффузии воды в просвет кишечника. В результате этого происходит разжижение и увеличение объема кишечного содержимого, что обусловливает акт дефекации.

В качестве адсорбирующего и обволакивающего средства в медицине широко применяют силикатное производное Mg — тальк $2MgSiO_3 \cdot Mg(HSiO_3)_2$. Это соединение используют также в качестве компонента для приготовления лекарственных форм — паст и таблеток.

Используют кальций хлорид при отравлении солями магния, а также оксалат- и фторид-ионами. Применение препарата в первом случае основано на взаимозамещаемости ионов кальция и магния в организме, а во втором случае — на образовании нетоксичных малорастворимых соединений кальция оксалата и фторида:

$$Ca^{2+}\ (р) + C_2O_4^{2-}\ (р) = CaC_2O_4\ (т)$$
$$Ca^{2+}\ (р) + 2F^-\ (р) = CaF_2\ (т)$$

Антацидным и адсорбирующим действием обладает кальций карбонат $CaCO_3$. Его назначают внутрь при повышенной кислотности желудка, так как он нейтрализует соляную кислоту:

$$CaCO_3\ (т) + 2HCl\ (жел.\ сок) = CaCl_2\ (р) + H_2O\ (ж) + CO_2\ (г)$$

Кальций сульфат (жженый гипс) $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ применяют для приготовления гипсовых повязок при переломах, а также в качестве слепочного материала при протезировании зубов. Получают жженый гипс обжигом гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ при температуре не выше 453 К:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O + {}^3/_2H_2O$$

При замешивании жженого гипса в небольшом количестве воды происходит образование гипса. Этот процесс называется схватыванием гипса:

$$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O\ (т) + {}^3/_2H_2O\ (ж) = CaSO_4 \cdot 2H_2O\ (т)$$

Затвердевание гипсового теста сопровождается некоторым увеличением объема, что способствует получению хороших слепков.

Находит применение в медицине и радиоактивный изотоп $^{45}Ca$. С помощью этого изотопа были изучены процессы всасывания и распределения кальция в организме, отложения его в костях и выведение при нормальной жизнедеятельности организма и различных патологиях.

Поскольку ионы бария и стронция обладают токсическим действием, их соединения практически не применяются в медицине. Исключение составляет барий сульфат, который не подвергается гидролизу и не растворяется в соляной кислоте желудочного сока, вследствие чего и отсутствует токсическое действие при приеме этого вещества внутрь. Применяют эту соль для рентгеновской диагностики заболеваний пищеварительного тракта в качестве контрастного вещества, так как $BaSO_4$ сильно поглощает рентгеновские лучи. Но следует учитывать, что отдельные люди обладают повышенной чувствительностью к этому соединению.

### 6.6. Биологическая роль s-элементов IIA-группы. Их применение в медицине

Бериллий постоянно находится в растениях, а также в организмах животных. В последние годы появились сообщения, что содержание бериллия в живых организмах составляет $\sim 10^{-7}$ %,

т. е. он является примесным ультрамикроэлементом. Биологическая роль бериллия изучена недостаточно. Известно, что соединения бериллия токсичны и вызывают ряд заболеваний (бериллиевый рахит, бериллиоз и т. д.). Особенно токсичны летучие соединения бериллия. Как уже было рассмотрено выше, отрицательное влияние иона $Be^{2+}$ на физиологические процессы можно объяснить его химическими свойствами (способностью образовывать прочные связи с биолигандами и хорошей растворимостью фосфатов бериллия).

**Магний** формально относится к макроэлементам. Общее содержание его в организме 0,027 % (около 20 г) (см. табл. 5.3). Топография магния в организме человека такова: в наибольшей степени магний концентрируется в дентине и эмали зубов, костной ткани. Накапливается он также в поджелудочной железе, скелетных мышцах, почках, мозге, печени и сердце (рис. 6.3). У взрослого человека суточная потребность в магнии составляет около 0,7 г. Ион магния, так же как и ион калия, является внутриклеточным катионом.

В биологических жидкостях и тканях организма магний находится как в виде акваиона, так и в связанном с белками состоянии в количестве $< 10^{-2}$ %, т. е. по сущности это микро-

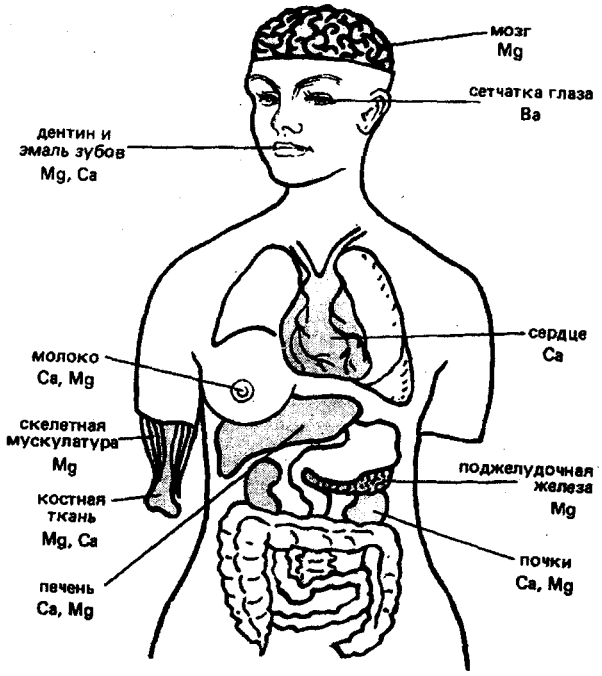



Рис. 6.3. Топография *s*-элементов IIA-группы в организме человека

элемент. Концентрация ионов магния внутри клеток примерно в 2,5—3 раза выше, чем во внеклеточных жидкостях. Ионы магния играют важную биологическую роль в организме человека. Вследствие меньшего радиуса иона и большей энергии ионизации ион $Mg^{2+}$ образует более прочные связи, чем ион кальция, и поэтому является более активным катализатором ферментативных процессов. Входя в состав различных ферментативных систем, ион магния является их незаменимым компонентом и активатором (такие ферменты, как карбоксипептидаза, холинэстераза и некоторые другие, являются специфическими для иона магния).

Гидролиз АТФ, сопряженный с рядом ферментативных реакций, в результате которых образуется гидрофосфат-ион $HPO_4^{2-}$ и выделяется большое количество энергии, проходит при обязательном избытке ионов $Mg^{2+}$.

**Кальций** относится к макроэлементам. Общее содержание его в организме 1,4 % (см. табл. 5.3). Кальций содержится в каждой клетке человеческого организма. Основная масса кальция находится в костной и зубной тканях (см. рис. 6.3). В среднем взрослый человек в сутки должен потреблять 1 г кальция, хотя потребность в кальции составляет только 0,5 г. Это связано с тем, что кальций, вводимый с пищей, только на 50 % всасывается в кишечнике. Сравнительно плохое всасывание является следствием образования в желудочно-кишечном тракте труднорастворимых кальция фосфата $Ca_3(PO_4)_2$ и кальциевых солей жирных кислот:

$$3Ca^{2+}\ (р) + 2PO_4^{3-}\ (р) \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2\ (т)$$

$$Ca^{2+}\ (р) + 2R{-}COOH\ (р) \rightleftarrows (RCOO)_2Ca\ (т) + 2H^+\ (р)$$

В организме концентрация ионов кальция регулируется гормонами.

В костях и зубах взрослого человека около 1 кг кальция находится в виде нерастворимого кристаллического минерала — гидроксилапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, образование которого происходит при взаимодействии ионов кальция с фосфат-ионами.

В крови и лимфе кальций находится как в ионизированном, так и в неионизированном состоянии — в соединениях с белками, углеводами и др. Механизм свертывания крови состоит из ряда этапов, многие из которых зависят от наличия ионизированного $Ca^{2+}$. Ионы кальция принимают активное участие в передаче нервных импульсов, сокращении мышц, регулировании работы сердечной мышцы.

Концентрации ионов кальция $Ca^{2+}$ внутри и вне клетки соответственно составляют $10^{-6}$ и $(2{,}25\text{--}2{,}8)\,10^{-3}$ моль/л. Поскольку кальций практически не используется внутри клетки, он выступает в качестве строительного материала в организме,

в костях, зубах. Скелет — основное хранилище кальция в организме.

**Стронций** относится к примесным микроэлементам. Его содержание в организме $10^{-3}$ %. Концентрируется стронций главным образом в костях, частично замещая кальций. Важную роль играет стронций в процессах костеобразования (остеогенеза). При введении в организм радиоактивного изотопа $^{90}Sr$ установлено, что он в наибольшей степени накапливается в тех местах, где происходит интенсивный остеогенез. Определение содержания стронция в плазме и эритроцитах используют для диагностики и прогнозирования заболеваний лейкозом. Этот тест связан с тем, что при лейкозах содержание стронция в плазме крови уменьшается, а в эритроцитах увеличивается.

Образующийся при ядерных взрывах радиоактивный изотоп $^{90}Sr$ вызывает лучевую болезнь. Он поражает костную ткань, в особенности костный мозг. Накопление $^{90}Sr$ в атмосфере и организме человека способствует развитию лейкемии и рака костей. Применение кислоты — этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) для удаления ионов $^{90}Sr$ из организма приводит к дополнительному вымыванию кальция из костей. Поэтому в настоящее время в этих целях используют не кислоту, а ее комплекс $Na_2CaЭДТА$.

Вместе с тем радиоактивные изотопы $^{89}Sr$ и $^{90}Sr$ применяют в лучевой терапии при лечении костных опухолей.

**Барий** также является примесным микроэлементом. Общее содержание его в организме составляет $1 \cdot 10^{-5}$ %. Концентрируется барий преимущественно в сетчатке глаза (см. рис. 6.3). Биологическая роль его пока не выяснена. Так как при лейкозах содержание бария в эритроцитах и плазме крови увеличивается, количественное определение бария может служить диагностическим тестом на заболевание лейкозом. Как уже отмечалось, ионы бария являются токсичными для организма.

**Радий** относится к примесным микроэлементам. Общее содержание его в организме $10^{-11}$—$10^{-12}$ %. Максимально допустимое содержание радия в организме человека $1 \cdot 10^{-7}$ г. Концентрируется радий преимущественно в костной ткани. Препараты радия $^{226}Ra$ раньше применялись для лечения злокачественных опухолей, однако в настоящее время они практически не используются. Их заменили более дешевыми изотопами $^{60}Co$, $^{137}Cs$ и др.

Жизненно необходимыми элементами IIA-группы являются кальций и магний. Близость физико-химических свойств Ca, Sr и Ba, обусловленная сходством электронного строения, проявляется и в биологическом действии этих ионов (взаимозамещаемости). Вместе с тем различия в электронном строении *s*-элементов IIA-группы, проявляющиеся прежде всего в способности к комплексообразованию, обусловливают индивидуальность биологического действия их ионов, в частности токсичность бериллиевых и бариевых солей.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. 3 %-ный раствор водородпероксида устойчив в течение длительного времени. Однако при обработке открытой раны раствором водородпероксид очень быстро разлагается. Объясните, почему так происходит.
2. Какое действие оказывают ионы оксония $H_3O^+$ в желудке?
3. Какое строение имеет молекула водородпероксида?
4. Приведите примеры проявления водородпероксидом окислительно-восстановительной двойственности.
5. В чем заключается опасность образования в организме водородпероксида и супероксидного радикала?
6. Приведите примеры антагонизма ионов $Na^+$ и $K^+$, синергизма ионов $Na^+$ и $K^+$.
7. Как изменяется химическая активность щелочных металлов с ростом порядкового номера элемента?
8. Объясните разъедающее действие твердых щелочей и их концентрированных растворов на ткани.
9. Какова биологическая роль ионов $Li^+$, $Na^+$ и $K^+$ в организме?
10. В каких органах преимущественно концентрируется ион $Li^+$?
11. На чем основано применение в медицине гипертонических растворов NaCl?
12. При повышенной кислотности желудочного сока применение какого из препаратов — $NaHCO_3$ или $MgO$ — сопровождается меньшим побочным эффектом?
13. На чем основано применение натрия тетрабората $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в качестве антисептического средства?
14. Какие элементы входят в состав зубов и костей?
15. Имеется ли взаимосвязь между способностью ионов $Mg^{2+}$ и $Be^{2+}$ образовывать комплексы с биолигандами неодинаковой прочности и токсическим действием иона $Be^{2+}$?
16. Почему при отравлении солями бериллия добавляют избыток солей магния?
17. Какой комплекс иона магния во многих ферментативных реакциях выполняет функцию донора фосфатной группы?
18. Приведите примеры антагонизма ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$, синергизма ионов $Mg^{2+}$ и $Mn^{2+}$. Объясните, почему ион $Mn^{2+}$ выступает синергистом иона $Mg^{2+}$.
19. В результате чего возникла эндемическая уровская болезнь?
20. Объясните, почему ион $Ba^{2+}$ токсичен для организма?
21. Как меняется восстановительная активность в ряду Be — Ra?
22. Каков механизм действия препарата «магния перекись»?
23. Как получают жженый гипс? Напишите реакцию схватывания гипса.
24. Ионы $Ba^{2+}$ токсичны для организма. Объясните, почему рентгеноконтрастное вещество $BaSO_4$ принимают внутрь при рентгеновской диагностике заболеваний пищеварительного тракта без опасений.

# Глава 7
# d-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

**Изучив эту главу, вы должны научиться:**

**характеризовать общие свойства d-элементов и зависимость химических свойств соединений d-элементов от свойств атомов;**

**применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений, раскрытия химизма действия важных лекарственных препаратов, биологической роли d-элементов;**

**прогнозировать токсичность действия соединений d-элементов.**

## 7.1. Общая характеристика *d*-элементов (*d*-блок)

| Период | Г р у п п а | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *n* | IIIБ | IVБ | VБ | VIБ | VIIБ | VIIIБ | | | IБ | IIБ |
| 4 | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
| 5 | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd |
| 6 | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg |

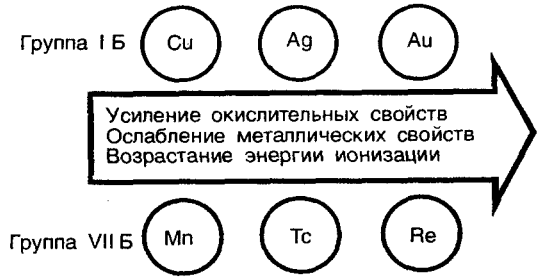
○ – металлы жизни

□ – биогенные элементы

К *d*-блоку относятся 32 элемента периодической системы. *d*-Элементы входят в 4—7-й большие периоды. У атомов IIIБ-группы появляется первый электрон на *d*-орбитали. В последующих Б-группах происходит заполнение *d*-подуровня до 10 электронов (отсюда название *d-элементы*). Строение внешних электронных оболочек атомов *d*-блока описывается общей формулой $(n-1)d^a ns^b$, где $a = 1—10$, $b = 1—2$.

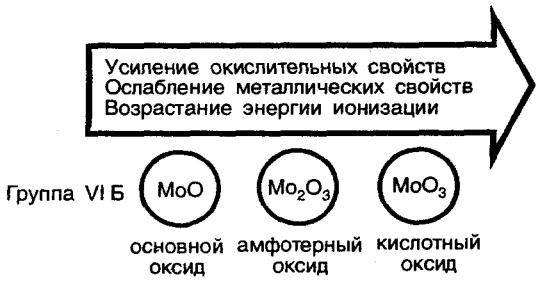
Особенностью элементов этих периодов является непропорционально медленное возрастание атомного радиуса с возрастанием числа электронов. Такое относительно медленное изменение радиусов объясняется так называемым лантаноидным сжатием вследствие проникновения *ns*-электронов под *d*-электронный слой. В результате наблюдается незначительное изменение атомных и химических свойств *d*-элементов с увеличением атомного номера (табл. 7.1). Сходство химических свойств проявляется в характерной особенности *d*-элементов образовывать комплексные соединения с разнообразными лигандами.

Важным свойством *d*-элементов является переменная валентность и, соответственно, разнообразие степеней окисления. Эта особенность связана главным образом с незавершенностью предвнешнего *d*-электронного слоя (кроме элементов IБ- и IIБ-групп). Возможность существования *d*-элементов в разных степенях окисления определяет широкий диапазон окислительно-восстановительных свойств элементов. В низших степенях окисления *d*-элементы проявляют свойства металлов. С увеличением атомного номера в группах Б металлические свойства закономерно уменьшаются:




В растворах кислородсодержащие анионы *d*-элементов с высшей степенью окисления проявляют кислотные и окислительные свойства. Катионные формы низших степеней окисления характеризуются основными и восстановительными свойствами.

*d*-Элементы в промежуточной степени окисления проявляют амфотерные свойства. Эти закономерности можно рассмотреть на примере соединений молибдена:




С изменением свойств меняется окраска комплексов молибдена в различных степенях окисления (VI — II):

| VI | V | IV | III |
|---|---|---|---|
| $[MoO_3Cl_2]^{2-}$ | $[MoOCl_5]^{2-}$ | $[MoO_2Cl_4]^{4-}$ | $[MoCl_6]^{3-}$ |
| бесцветный | зеленый | коричневый | красный |

В периоде с увеличением заряда ядра наблюдается уменьшение устойчивости соединений элементов в высших степенях окисления. Параллельно возрастают окислительно-восстановительные потенциалы этих соединений (табл. 7.2). Наибольшая окислительная способность наблюдается у феррат-ионов и перманганат-ионов. Следует отметить, что у *d*-элементов при нарастании относительной электроотрицательности усиливаются кислотные и неметаллические свойства.

С увеличением устойчивости соединений при движении сверху вниз в Б-группах одновременно уменьшаются их окислительные свойства.

Таблица 7.1. **Свойства *d*-элементов разных групп**

| Характеристики элементов | IIIБ | IVБ | VБ | VIБ | VIIБ | VIIIБ | | | IБ | IIБ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Sc, Y, La | Ti, Zr, Hf | V, Nb, Ta | Cr, Mo, W | Mn, Tc, Re | Fe, Ru, Os | Co, Rh, Ir | Ni, Pd, Pt | Cu, Ag, Au | Zn, Cd, Hg |
| Орбитальный радиус атома (пятый период) $r_{ор}$, пм | 169 | 159 | 159 | 152 | 139 | 141 | 136 | — | 129 | 118 |
| Степени окисления | +3 | +2, +3, +4 | +2, +3, +4, +5 | +2, +3, +4, +6 | +2, +3, +4, +6, +7 | +2, +3, +6 | +2, +3 | +2, +3, +4 | +1, +2, +3 | +2 |
| Энергия ионизации ($Э^0 \rightarrow Э^+$) $E_и$, кДж/моль | 600 | 660 | 664 | 685 | 700 | 710 | 720 | 805 | 730 | 870 |
| Координационные числа | 4, 6, 8 | 4, 6, 7, 8 | 4, 6, 7, 8 | 4, 6, 8, 9 | 4, 6, 7, 8 | 4, 5, 6 | 4, 6 | 5, 6 | 2, 3, 4 | 4, 6 |

Примечание. В качестве биогенных лигандов выступают анионы неорганических кислот: $F^-$, $Cl^-$, $I^-$, $S^{2-}$, $SO_4^{2-}$, $HSO_4^-$, $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$, $HPO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$ и органических кислот: аминокислот, пептидов, нуклеиновых кислот, липидов.

**Пример.** Сравним стандартные окислительно-восстановительные потенциалы процессов восстановления ионов элементов VI Б-группы, протекающих в кислых средах:

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Cr^0 + 4H_2O;\ \varphi^\circ = 0{,}366\,В$$
$$MoO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = Mo^0 + 4H_2O;\ \varphi^\circ = 0{,}154\,В$$
$$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W^0 + 4H_2O;\ \varphi^\circ = 0{,}049\,В$$

Значения окислительно-восстановительных потенциалов в группе уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении окислительной способности приведенных соединений.

Можно предположить, что в ходе биологической эволюции отбирались соединения элементов в промежуточных степенях окисления, которые характеризуются мягкими окислительно-восстановительными свойствами. Преимущества такого отбора очевидны: они способствуют плавному протеканию биохимических реакций. Уменьшение ОВ потенциала создает предпосылки для более тонкой «регулировки» биологических процессов, что обеспечивает выигрыш энергии. Функционирование организма становится менее энергоемким, а значит более экономичным по потреблению пищевых продуктов.

С точки зрения эволюции для организма становится оправданным существование *d*-элементов в низших степенях окисления. Известно, что ионы $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$ при физиологических условиях не являются сильными восстановителями, а ионы $Cu^{2+}$ и $Fe^{2+}$ практически не проявляют в организме восстановительных свойств. Дополнительное снижение реакционной способности происходит при взаимодействии этих ионов с биоорганическими лигандами.

Может показаться, что вышесказанному противоречит важная роль биоорганических комплексов молибдена(V) и (VI) в различных организмах. Однако и это согласуется с общей закономерностью. Несмотря на высшую степень окисления такие соединения проявляют слабые окислительные свойства (см. выше приведенный пример).

Необходимо отметить высокие комплексообразующие способности *d*-элементов, которые обычно значительно выше, чем у *s*- и *p*-элементов. Это прежде всего объясняется возможностями *d*-элементов быть как донорами, так и акцепторами пары электронов, образующих координационное соединение.

В случае гидроксокомплекса хрома $[Cr(OH)_6]^{3-}$ ион металла является акцептором пары электронов. Гибридизация $3d^24sp^3$-орбиталей хрома обеспечивает более устойчивое энергетическое состояние, чем при расположении электронов хрома на орбиталях гидроксогрупп.

Соединение $[CrCl_4]^{2-}$ образуется, наоборот, в результате того, что неподеленные *d*-электроны металла занимают сво-

бодные *d*-орбитали лигандов, поскольку в данном случае энергия этих орбиталей ниже.

Свойства катиона $Cr^{3+}$ показывают непостоянство координационных чисел *d*-элементов. Чаще всего это четные числа от 4 до 8, реже встречаются числа 10 и 12 (см. табл. 7.1). Необходимо отметить, что существуют не только одноядерные комплексы. Известны многочисленные ди-, три- и тетраядерные координационные соединения *d*-элементов.

Примером может служить биядерный комплекс кобальта $[Co_2(NH_3)_{10}(O_2)](NO_3)_5$, который может служить моделью переносчика кислорода.

Таблица 7.2. **Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для соединений *d*-элементов четвертого периода периодической системы элементов**

| Группа | Элемент | Окисленная форма элемента в высшей степени окисления | Процесс | φ°, В |
|---|---|---|---|---|
| IVБ | Ti | $TiO^{2+}$ | $TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightarrow Ti^{3+} + H_2O$ | 0,10 |
| VБ | V | $HVO_3$ | $HVO_3 + 3H^+ + e^- \rightarrow VO^{2+} + 2H_2O$ | 0,92 |
| VIБ | Cr | $Cr_2O_7^{2-}$ | $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,33 |
| VIIБ | Mn | $MnO_4^-$ | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,51 |
| VIIIБ | Fe | $FeO_4^{2-}$ | $FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$ | 1,90 |

Более 1/3 всех микроэлементов организма составляют *d*-элементы. В организмах они существуют в виде комплексных соединений или гидратированных ионов со среднем временем обмена гидратной оболочки от $10^{-1}$ до $10^{-10}$ с. Поэтому можно утверждать, что «свободные» ионы металлов в организме не существуют: это либо их гидраты, либо продукты гидролиза.

В биохимических реакциях *d*-элементы наиболее часто проявляют себя как металлы-комплексообразователи. Лигандами при этом выступают биологически активные вещества, как правило, органического характера или анионы неорганических кислот (см. табл. 7.1).

Белковые молекулы образуют с *d*-элементами бионеорганические комплексы — кластеры или биокластеры. Ион металла (металл-комплексообразователь) располагается внутри полости кластера, взаимодействуя с электроотрицательными атомами связывающих групп белка: гидроксильных (—OH), сульфгидрильных (—SH), карбоксильных (—COOH) и аминогрупп белков ($H_2N^-$). Для проникновения иона металла в полость кластера необходимо, чтобы диаметр иона был соизмерим с размером полости. Таким образом природа регули-

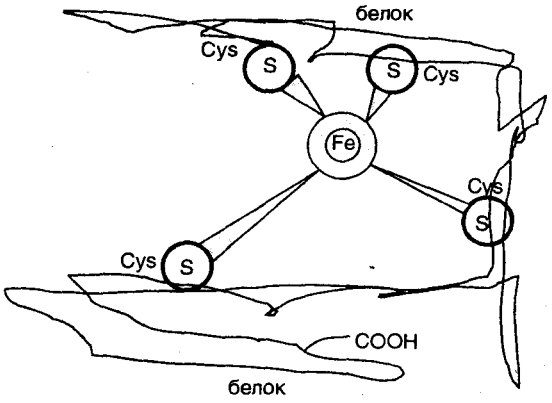



Рис. 7.1. Схематическое изображение структуры биокластера рубредоксина (рубредоксин — белок, выделенный из clostridium pasteurianum):

Fe — железо(II, III), S — сера(II); железо связано с четырьмя цистиновыми (Cys) атомами серы, его связевые облака имеют тетраэдрическую конфигурацию

рует формирование биокластеров с ионами *d*-элементов определенных размеров. Схематически биокластер представлен на рис. 7.1.

Наиболее известные металлоферменты: карбоангидраза, ксантиноксидаза, сукцинатдегидрогеназа, цитохромы, рубредоксин. Они представляют собой биокластеры, полости которых образуют центры связывания субстратов с ионами металла.

Биокластеры (белковые комплексы) выполняют различные функции.

Транспортные белковые комплексы доставляют к органам кислород и необходимые элементы. Координация металла идет через кислород карбоксильных групп и азот амино-групп белка. При этом образуется устойчивое хелатное соединение:

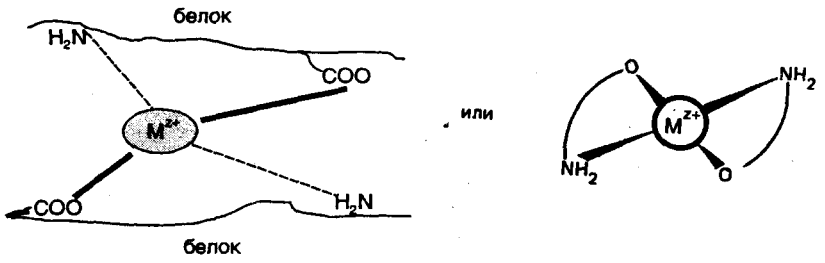


Таблица 7.3. **Характеристика некоторых металлоферментов — бионеорганических комплексов**

| Металлофермент | Центральный атом | Лигандное окружение | Объект концентрации | Действие фермента |
|---|---|---|---|---|
| Карбоангидраза | Zn(II) | Аминокислотные остатки | Эритроциты | Катализирует обратимую гидратацию углекислого газа $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ |
| Карбоксипептидаза | Zn(II) | Аминокислотные остатки | Поджелудочная железа, печень, кишечник | Катализирует переваривание белков, участвует в гидролизе пептидной связи $R_1—CO—NH—R_2 + H_2O \rightleftarrows R_1COOH + R_2NH_2$ |
| Каталаза | Fe(III) | Аминокислотные остатки, гистидин, тирозин | Кровь | Катализирует реакцию разложения водородпероксида $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ |
| Пероксидаза | Fe(III) | Белки | Ткань, кровь | Окисление субстратов ($RH_2$) водородпероксидом $RH_2 + H_2O_2 = R + 2H_2O$ |
| Оксиредуктаза | Cu(II) | Аминокислотные остатки | Сердце, печень, почки | Катализирует окисление с помощью молекулярного кислорода $2H_2R + O_2 = 2R + 2H_2O$ |
| Пируваткарбоксилаза | Mn(II) | Белки тканей | Печень, щитовидная железа | Усиливает действие гормонов. Катализирует процесс карбоксилирования пировиноградной кислоты |
| Альдегидоксидаза | Mo(VI) | » » | Печень | Участвует в окислении альдегидов |
| Рибонуклеотидредуктаза | Co(II) | » » | » | Участвует в биосинтезе рибонуклеиновых кислот |

В качестве координирующего металла выступают *d*-элементы (кобальт, никель, железо). Пример железосодержащего транспортного белкового комплекса — трансферрин.

Другие биокластеры могут выполнять аккумуляторную (накопительную) роль — это железосодержащие белки: гемоглобин, миоглобин, ферритин. Они будут рассмотрены при описании свойства группы VIIIБ.

Элементы Zn, Fe, Co, Mo, Cu — жизненно необходимы, входят в состав металлоферментов (табл. 7.3). Они катализируют реакции, которые можно разделить на три группы:

1. Кислотно-основные взаимодействия. Участвует ион цинка, входящий в состав фермента карбоангидразы, катализирующего обратимую гидратацию $CO_2$ в биосистемах.

2. Окислительно-восстановительные взаимодействия. Участвуют ионы Fe, Co, Cr, Mo. Железо входит в состав цитохрома, в ходе процесса происходит перенос электрона:

$$Fe^{3+} \qquad Fe^{2+} + e^-$$

3. Перенос кислорода. Участвуют Fe, Cu. Железо входит в состав гемоглобина, медь — в состав гемоцианина. Предполагается, что эти элементы связываются с кислородом, но не окисляются им.

Соединения *d*-элементов избирательно поглощают свет с разными длинами волн. Это приводит к появлению окраски. Квантовая теория объясняет избирательность поглощения расщеплением *d*-подуровней ионов металлов под действием поля лигандов.

Хорошо известны следующие цветные реакции на *d*-элементы:

$$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS \text{ (осадок телесного цвета)}$$

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2 \text{ (желтый или красный осадок)}$$

$$K_2Cr_2O_7 \text{ (т.)} + H_2SO_4 \text{ (конц.)} = K_2SO_4 + H_2O + 2CrO_3$$
(кристаллы оранжевого цвета)

Приведенные выше реакции используются в аналитической химии для качественного определения соответствующих ионов. Уравнение реакции с дихроматом показывает, что происходит при приготовлении «хромовой смеси» для мытья химической посуды. Эта смесь необходима для удаления как неорганических, так и органических отложений с поверхности химических склянок. Например, жировых загрязнений, которые всегда остаются на стекле после прикосновения пальцев.

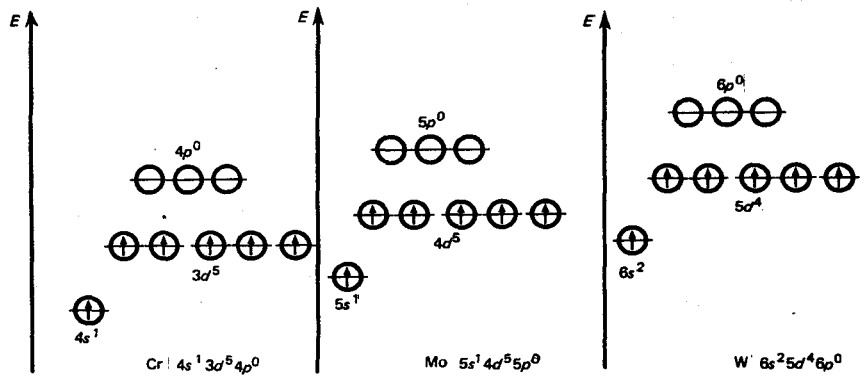
Необходимо обратить внимание на то, что *d*-элементы в организме обеспечивают запуск большинства биохимических процессов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность.

## 7.2. Общая характеристика *d*-элементов VIБ-группы

| Период *n* | Группа VIБ |
|---|---|
| 4 | 24 Cr |
| 5 | 42 Mo |
| 6 | 74 W |

VIБ-группу составляют элементы (переходные металлы) — хром, молибден и вольфрам. Эти редкие металлы находятся в природе в небольшом количестве (см. табл. 5.1). Однако благодаря целому ряду полезных химических и физических свойств, широко применяются не только в машиностроении и химической технологии, но и в медицинской практике (сплав Cr—Co—Mo используется в хирургии и стоматологии, молибден и его сплавы применяются как детали рентгеновских трубок, из вольфрама изготовляют аноды рентгеновских трубок, сплавы вольфрама — основа экранов для защиты от γ-лучей).

Конфигурация валентных электронов Cr и Mo — $(n-1)d^5ns^1$, W — $5d^46s^2$:




Сумма валентных электронов хрома, молибдена, вольфрама равна 6, что и определяет их положение в VIБ-группе. У Cr и Mo последний электронный слой занимают 13 электронов, у W — 12. Как у большинства *d*-элементов этот слой неустойчив. Поэтому валентность хрома, молибдена и вольфрама непостоянна. По этой же причине соединения металлов группы VIБ характеризуются набором степеней окисления от +2 до +6.

В группе *d*-элементов проявляется общая тенденция: с увеличением порядкового номера увеличивается устойчивость соединений с высшей степенью окисления. Самым сильным окислителем в состоянии $Э^{6+}$ является хром. «Пограничный» $Mo^{6+}$ проявляет слабые окислительные свойства. Молибденат-ион $MoO_4^{2-}$ восстанавливается лишь до $Mo_6O_{17}$ («молибденовая синь»), где часть атомов молибдена имеет степень окисления +5. Эта реакция используется в аналитической химии для фотометрических определений.

В низших валентных состояниях, следуя все той же тенденции, более сильные восстановительные свойства проявляет $Cr^{2+}$. У ионов $Mo^{2+}$ и $W^{2+}$ увеличение энергии ионизации (табл. 7.4) приводит к уменьшению восстановительных и металлических свойств.

Таблица 7.4. **Общая характеристика элементов VIБ-группы**

| Период | Элемент Э | Молярная масса $M$, г/моль | Конфигурация валентных электронов | Орбитальный радиус $r_{op}$, пм | Энергия ионизации, $E_и$, кДж/моль | Электроотрицательность | Плотность, г/см$^3$ | $T_{пл}$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | $_{24}Cr$ | 52,01 | $3d^54s^1$ | 145 | 653 | 1,66 | 7,2 | 2163 |
| 5 | $_{42}Mo$ | 95,95 | $4d^55s^1$ | 152 | 695 | 2,16 | 10,2 | 2897 |
| 6 | $_{74}W$ | 183,92 | $5d^46s^2$ | 136 | 770 | 2,36 | 19,3 | 3410 |

Комплексные соединения данной группы элементов чаще всего имеют координационное число 6 и гибридизацию типа $sp^3d^2$, которая в пространстве описывается октаэдром.

Характерной особенностью соединений этой группы является склонность к полимеризации (конденсации) кислородных форм элементов VI группы. Это свойство усиливается при движении по группе сверху вниз. При этом образуются соединения типа $M_6O_{24}^{12-}$, составленные из октаэдров $MoO_4$ и $WO_4$. Эти октаэдры образуют полимерные кристаллы. У оксида хрома (VI) способность к полимеризации проявляется, но слабо. Поэтому у оксидов молибдена и вольфрама степень полимеризации выше.

По строению электронной оболочки атомов с незаполненной *d*-орбиталью, совокупности физических и химических свойств, по склонности к образованию электроположительных ионов и координационных соединений элементы VI группы относятся к переходным металлам.

**Химические свойства соединений хрома.** Большинство соединений хрома имеет яркую окраску самых разных цветов. Название происходит от греч. хромос — цвет, окраска.

Соединения трехвалентного хрома (в отличие от соединений молибдена, а для вольфрама степень окисления +3 вообще не характерна) химически инертны.

В природе хром находится в трех- (шпинель — двойной оксид $MgCrO_4$ — магнохромит) и шестивалентном состоянии ($PbCrO_4$ — крокоит). Образует оксиды основного, амфотерного и кислотного характера.

Хром(II) оксид CrO — кристаллы красного (красно-коричневого) цвета или черный пирофорный порошок, нерастворимый в воде. Соответствует гидроксиду $Cr(OH)_2$. Гидроксид желтого (влажный) или коричневого цвета. При прокаливании на воздухе превращается в $Cr_2O_3$ (зеленого цвета):

$$2Cr(OH)_2 + 0{,}5O_2 \xrightarrow{t} Cr_2O_3 + 2H_2O$$

Катион $Cr^{2+}$ — бесцветен, его безводные соли белого, а водные — синего цвета. Соли двухвалентного хрома являются энергичными восстановителями. Водный раствор хром(II) хлорида используется в газовом анализе для количественного поглощения кислорода:

$$2CrCl_2 + 2HgO + 3H_2O + 0{,}5O_2 = 2HgCl_2 + 2Cr(OH)_3\downarrow$$

(грязно-зеленый осадок)

Хром(III) гидроксид обладает амфотерными свойствами. Легко переходит в коллоидное состояние. Растворяясь в кислотах и щелочах, образует аква- или гидроксокомплексы:

$Cr(OH)_3 + 3H_3O^+ = [Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (сине-фиолетовый раствор)

$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$ (изумрудно-зеленый раствор)

Соединения трехвалентного хрома, как и двухвалентного, проявляют восстановительные свойства:

$$Cr_2(SO_4)_3 + KClO_3 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 3K_2SO_4 + KCl + 5H_2O$$

Соединения хрома(VI), как правило, кислородсодержащие комплексы хрома Оксид шестивалентного хрома соответствует хромовым кислотам.

*Хромовые кислоты* образуются при растворении в воде $CrO_3$. Это сильно токсичные растворы желтого, оранжевого и красного цвета, обладающие окислительными свойствами. $CrO_3$ образует полихромовые кислоты состава $H_2Cr_nO_{(3n+1)}$: $nCrO_3 + H_2O \rightarrow H_2Cr_nO_{(3n+1)}$. Таких соединений может быть несколько: $H_2CrO_4$, $H_2Cr_2O_7$, $H_2Cr_3O_{10}$, $H_2Cr_4O_{13}$. Цвета растворов меняются от желтого до красного. Окраска зависит от содержания $CrO_3$ в растворе, концентрация $CrO_3$ влияет на образование полихромовых кислот разной степени полимеризации (от моно- до полихромовой кислоты).

Окислительные свойства дихромовой кислоты лежат в основе объемного оксидиметрического метода количественного

анализа — хроматометрии. В методе применяется раствор сильного окислителя — дихромата калия (см. табл. 7.2.).

Государственная фармакопея рекомендует для определения подлинности раствора водорода пероксида (Hydrogenium peroxydatum) использовать реакцию

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2CrO_6 + 3H_2O$$

При этом образуется дипероксохромовая ($H_2CrO_6$) или пероксохромовая ($HCrO_5$) кислота — соединение синего цвета. Синяя окраска и подтверждает подлинность препарата $H_2O_2$.

Хроматометрию применяют также в санитарно-гигиенической практике для анализа промышленных и сточных вод. В ходе анализа определяется «окисляемость воды», которая показывает общее содержание соединений восстановительного характера.

$CrO_3$ обладает прижигающим действием. Это свойство используется в медицине. Тем не менее, необходимо помнить, что соли хрома(III) и хрома(VI) токсичны для человека. Смертельная доза $K_2Cr_2O_7$ для взрослого человека составляет всего 0,3 г.

### 7.3. Биологическая роль *d*-элементов VIБ-группы. Их применение в медицине

Хром Cr, молибден Mo, вольфрам W — микроэлементы живых организмов.

**Хром** обнаруживается в растительных и животных организмах. В организме взрослого человека содержится примерно 6 г Cr (0,1%).

Металлический хром нетоксичен, а соединения Cr(III) и Cr(VI) опасны для здоровья. Они вызывают раздражение кожи, что приводит к дерматитам.

Есть предположение, что производные хрома(VI) обладают канцерогенными свойствами. 0,25—0,3 г дихромата калия вызывают летальный исход. Соединения хрома(VI) применяются как фунгициды (протравливающие вещества, фунгис — гриб, цедере — убивать). Соединения хрома(III) благоприятно влияют на рост растений.

Нельзя пройти мимо аномальных свойств металлического хрома. При 37 °C у него резко меняется модуль упругости, коэффициент линейного расширения, внутреннее трение, электросопротивление. Такое поведение ждет своего объяснения и, возможно, найдет применение в медицине.

**Молибден** — относится к металлам жизни, является одним из важнейших биоэлементов. Его особенное положение было отмечено 20—25 лет назад Ф. Кримом и Л. Орилом.

Эти ученые выдвинули идею, что возникновение жизни на Земле происходило не эволюционным путем, а она занесена неведомой цивилизацией из космоса с молибденовых звезд, где жизнь существовала задолго до нас.

В биохимических процессах молибден участвует в степенях окисления V и VI. В этом состоянии он создает устойчивые оксоформы.

Молибден образует устойчивые оксокомплексы $[MoO(оксалат)(H_2O)_2O_2]^{2-}$ или $[MoO_3(OH)_2]$ и, видимо, поэтому входит в состав ферментов, обеспечивающих перенос оксогрупп. В крови преобладает Mo(VI), если лигандом будет кислород, то образуются устойчивые изополимолибдат-ионы:

$$MoO_4^{2-} \quad MoO_7^{2-} \quad Mo_7O_{24}^{6-} \quad Mo_{12}O_{41}^{10-}$$

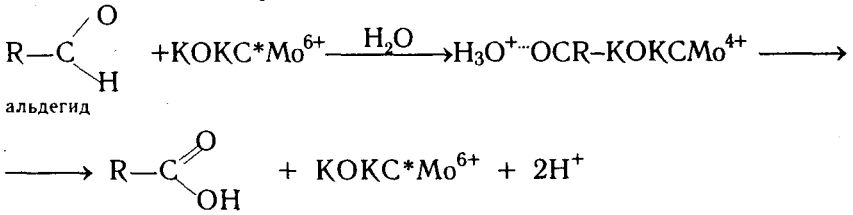
Избыточное содержание молибдена в пище нарушает метаболизм $Ca^{2+}$ и $PO_4^{3-}$, вызывая снижение прочности костей — остеопорозы.

Возможно, происходит связывание $MoO_4^{2-}$ и $PO_4^{3-}$ в фосфорномолибденовые комплексы состава $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$, $[P_2Mo_{17}O_{61}]^{10-}$. Такие комплексы можно рассматривать как кислотные остатки гетерополимолибденовых кислот. С кальцием эти остатки дают нерастворимые кристаллики. Не исключено, что эти кристаллики инициируют отложение солей мочевой кислоты и вызывают заболевание подагрой. Подагра деформирует суставы, оправдывая свой буквальный перевод, как «капкан для ног».

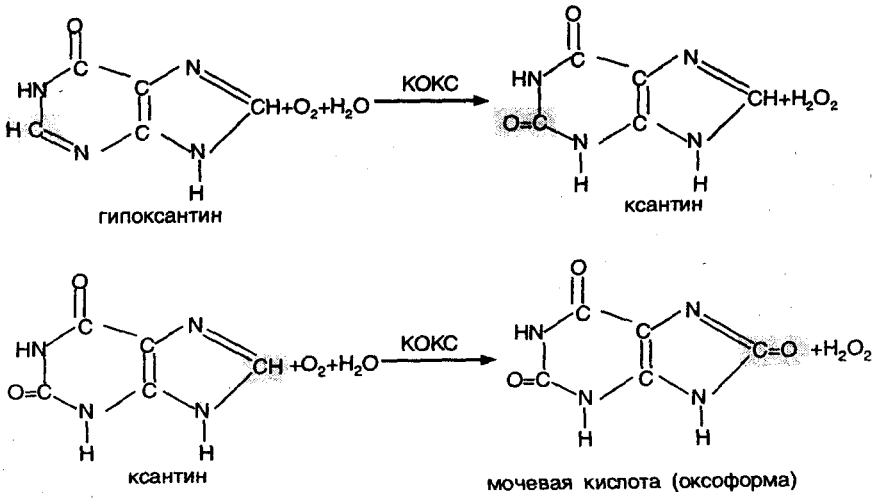
Кроме кислородных комплексов, молибден образует галогенидные ($Hal^-$), тиоцианатные ($NCS^-$) и цианидные ($CN^-$) комплексы.

Молибден входит в состав различных ферментов. В организме человека к ним относятся альдегидогидроксидазы, ксантиндегидрогеназы, ксантиноксидазы.

Молекулярная масса ксантиноксидазы (КОКС) 250 000. Это молибденсодержащий фермент млекопитающих. Он может катализировать окисление ксантина и других пуринов, а также альдегидов. В ходе ферментативной реакции молибден(VI) переходит в молибден(V), а потом в молибден(IV). В общем виде это будет так:




Превращение гипоксантина и ксантина в мочевую кислоту, катализируемое ксантиноксидазой, происходит по схеме:




Предполагается, что в ходе каталитического процесса молибден образует связь с азотом и кислородом ксантина.

Молибден является важнейшим микроэлементом растений, так как биологически активные вещества с его участием обеспечивают мягкую фиксацию азота: превращают в аммиак или азотсодержащие продукты.

По сравнению с другими промышленно важными металлами молибден малотоксичен.

Потребление молибдена с продуктами питания 0,1—0,3 мг/сут, но необходимое дневное поступление не установлено. Дефицит молибдена вызывает уменьшение активности ксантиноксидазы в тканях. Избыточное содержание молибдена вызывает остеопорозы.

**Вольфрам** — микроэлемент. Его роль в организме изучена недостаточно. Анионная форма вольфрама легко абсорбируется в желудочно-кишечном тракте. Металлический вольфрам и его катионные формы не абсорбируются в организме. О гомеостазе вольфрама у млекопитающих сведений нет.

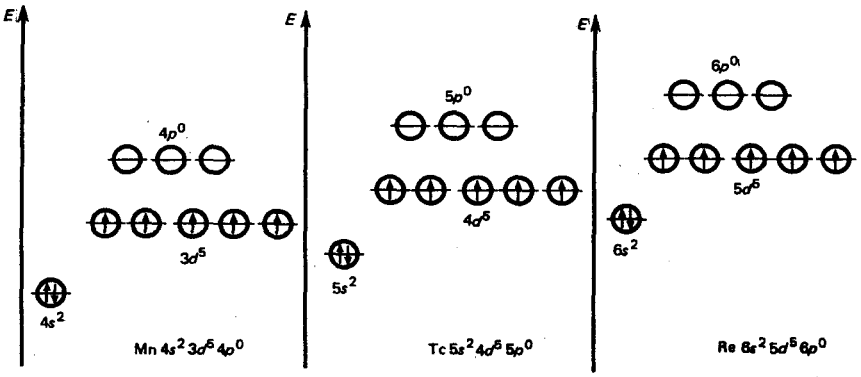
## 7.4. Общая характеристика *d*-элементов VIIБ-группы

| Период *n* | Группа VIIБ |
|---|---|
| 4 | $_{25}$Mn |
| 5 | $_{47}$Tc |
| 6 | $_{73}$Re |

Марганец Mn, технеций Tc и рений Re — элементы-аналоги, образующие группу VIIБ.

Из элементов этой группы наиболее распространен в природе марганец. Технеций — радиоактивный элемент, в природе практически не встречается, получен искусственным путем. Рений в земной коре содержится в незначительном количестве. Он относится к редким и рассеянным элементам.

Валентные электроны элементов VIIБ-группы [конфигурация $(n-1)d^5ns^2$] располагаются на энергетических уровнях следующим образом:



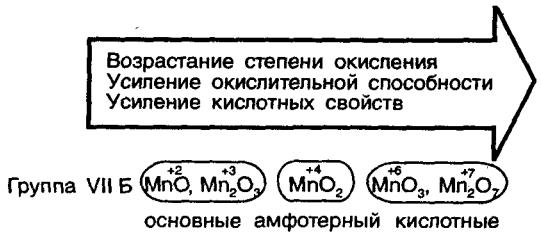

Для марганца характерны степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Для остальных элементов этой группы известны только степени окисления +4 и +7.

Подобно другим *d*-элементам, соединения VIIБ-группы в низших степенях окисления проявляют восстановительные свойства, об основных свойствах этих соединений целесообразно говорить только применительно к соединениям марганца, который в растворах существует в виде катионов $Mn^{2+}$ и $Mn^{3+}$.

В высших степенях окисления элементы VIIБ-группы существуют в анионной форме ($MnO_4^-$, $TeO_4^-$, $ReO_4^-$), проявляя окислительные и кислотные свойства. Для $ReO_2$ преобладают кислотные свойства.

В промежуточной степени окисления (IV) явно выраженная амфотерность проявляется у марганца. Это может быть объяснено уменьшением устойчивости элементов с увеличением порядкового номера, что приводит к ослаблению дифференциации кислотно-основных признаков в промежуточных степенях окисления. Поэтому именно у соединений марганца отчетливо прослеживается отмечаемая закономерность изме-

нения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств:




Реакционная способность элементных веществ VIIБ-группы уменьшается в ряду Mn—Tc—Re. Без нагревания порошки Mn, Tc и Re окисляются во влажном воздухе, превращаясь в MnO, TeO, $HReO_4$. При нагревании эти металлы реагируют с $O_2$, $F_2$, $Cl_2$, S, P, Si.

Распространенность в земной коре: Mn — 0,09%; Tc — нет; Re — $10^{-7}$%.

Эти элементы относятся к тяжелым металлам. Наиболее изучен марганец и его соединения.

Электродный потенциал реакции $Mn^0 \rightarrow Mn^{2+} + 2e^-$ равняется —1,18 В. При взаимодействии марганца с разбавленными кислотами (особенно при нагревании) выделяется водород:

$$Mn + 2HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2\uparrow$$

Ион марганца $Mn^{2+}$ в воде существует как аквакомплекс. Поэтому в молекулярно-ионном виде реакция запишется так:

$$Mn + 2H^+ + 6H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+} + H_2\uparrow$$

Выделение водорода из азотной кислоты металлами было известно и изучалось (например, Монтемартини) еще в XIX в., об этом написал Д.И. Менделеев в его «Основах химии», т.е. 1904 г., а мы подчас повторяем как заклинание «... водород никогда не выделяется...!».

Некоторые общие характеристики элементов группы VIIБ представлены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. **Общая характеристика элементов VIIБ-группы**

| Период | Элемент Э | Молярная масса $M$, г/моль | Конфигурация валентных электронов | Орбитальный радиус $r_{op}$, пм | Энергия ионизации $E_и$, кДж/моль $(M^0 \rightarrow M^+)$ | Электроотрицательность | Плотность г/см$^3$ | $T_{пл}$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | $_{25}$Mn | 54,93 | $3d^54s^2$ | 128 | 715 | 1,55 | 7,44 | 1518 |
| 5 | $_{43}$Tc | 99,00 | $4d^55s^2$ | 139 | 699 | 1,9 | 11,49 | 2478 |
| 6 | $_{75}$Re | 186,2 | $5d^56s^2$ | 131 | 761 | 1,9 | 21,04 | 3463 |

**Химические свойства соединений марганца.** Устойчивые степени окисления марганца +2, +4, +7 в соединениях кислородного и солевого характера. В медицинской практике используются соединения марганца(II) и марганца(VII).

*Марганец*(II) *оксид* MnO встречается в природе в виде мелких зеленых кристаллов, плохо растворимых в воде. При нагревании на воздухе превращается в разные оксиды:

$$6MnO + 3O_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} 6MnO_2 \xrightarrow[-3/2\ O_2]{600\,^\circ C} 3Mn_2O_3 \xrightarrow[+4{,}5\ O_2]{1000\,^\circ C} 6MnO_3$$

Марганец(II) оксид растворяется в кислотах:

$$MnO + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+}$$

Обработка аквакомплекса $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ при pH = 8,5 в атмосфере водорода приводит к образованию нерастворимого марганца(II) гидроксида:

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 6H_2O$$

Марганец(II) гидроксид обладает слабоосновными свойствами, окисляется кислородом воздуха и другими окислителями до марганцеватистой кислоты или ее солей манганитов:

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{марганцеватистая кислота}\\ \text{(бурый осадок)}}}{H_2MnO_3}\downarrow + H_2O$$

В щелочной среде $Mn^{2+}$ окисляется до $MnO_4^{2-}$, а в кислой до $MnO_4^-$:

$$\underset{\text{щелочная}}{MnSO_4}+2KNO_3+4KOH \xrightarrow{t} K_2MnO_4+2KNO_2+K_2SO_4+2H_2O$$

Образуются соли марганцовистой $H_2MnO_4$ и марганцовой $HMnO_4$ кислот.

Если в опыте in vitro $Mn^{2+}$ проявляет восстановительные свойства, то in vivo восстановительные свойства $Mn^{2+}$ слабо выражены. В биологических процессах он не меняет степени окисления. Устойчивые биокомплексы $Mn^{2+}$ in vivo стабилизируют эту степень окисления. Стабилизирующее влияние появляется в большом времени удержания гидратной оболочки. Для $Mn^{2+}$ это время равно 100 мкс, тогда как для гидрофильного иона $Na^+$ оно составляет 1 мкс.

*Марганец*(IV) *оксид* $MnO_2$ является устойчивым природным соединением марганца, которое встречается в четырех модификациях. Все модификации имеют амфотерный характер и обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Примеры окислительно-восстановительной двойственности $MnO_2$:

$$MnO_2 + 2KI + 3CO_2 + H_2O \rightarrow I_2 + MnCO_3 + 2KHCO_3$$

$$6MnO_2 + 2NH_3 \rightarrow 3Mn_2O_3 + N_2 + 3H_2O$$

$$4MnO_2 + 3O_2 + 4KOH \rightarrow 4KMnO_4 + 2H_2O$$

$$2MnO_2 + 3Cl_2 + 8KOH \rightarrow 2KMnO_4 + 6KCl + 4H_2O$$

Последняя реакция ставит под сомнение расхожее утверждение, что $MnO_2$ в щелочной среде превращается в манганат — соль Mn(VI), а в кислой — в перманганат — соль Mn(VII). Кроме среды на окислительно-восстановительную способность влияют концентрация и потенциал окислителя.

Соединения Mn(VI) — неустойчивы. В растворах могут превращаться в соединения Mn(II), Mn(IV) и Mn(VII): оксид марганца(VI) $MnO_3$ — темно-красная масса, вызывающая кашель. Гидратная форма $MnO_3$ — слабая марганцовистая кислота $H_2MnO_4$, которая существует только в водном растворе. Ее соли (манганаты) легко разрушаются в результате гидролиза и при нагревании. При 50 °С $MnO_3$ разлагается:

$$2MnO_3 \xrightarrow{t} 2MnO_2 + O_2$$

и гидролизуется при растворении в воде:

$$3MnO_3 + H_2O \rightarrow MnO_2 + 2HMnO_4$$

*Производные* Mn(VII) — это марганец(VII) оксид $Mn_2O_7$ и его гидратная форма кислота $HMnO_4$, известная только в растворе. $Mn_2O_7$ устойчив до 10 °С, разлагается со взрывом:

$$Mn_2O_7 \rightarrow 2MnO_2 + O_3$$

При растворении в холодной воде образуется кислота

$$Mn_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HMnO_4$$

Соли марганцевой кислоты $HMnO_4$ — перманганаты. Ионы обусловливают фиолетовую окраску растворов. Образуют кристаллогидраты типа $ЭMnO_4 \cdot nH_2O$, где $n = 3 \div 6$, Э = = Li, Na, Mg, Ca, Sr.

Перманганат $KMnO_4$ хорошо растворим в воде. Перманганаты — сильные окислители. Это свойство используется в медицинской практике для дезинфекции, в фармакопейном анализе для идентификации $H_2O_2$ путем взаимодействия с $KMnO_4$ в кислой среде. Количественное содержание $KMnO_4$ в препаратах Государственная фармакопея рекомендует определять иодометрически путем проведения реакции с KI в кислой среде.

Глубина превращения перманганата зависит от pH среды, в которой протекает реакция. При сравнении стандарт-

ных окислительно-восстановительных потенциалов видно, что наиболее сильные окислительные свойства перманганат-ион проявляет в кислой среде:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O; \quad \varphi^\circ = 1{,}52 \text{ В}$$
$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-; \quad \varphi^\circ = 1{,}23 \text{ В}$$
$$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}; \quad \varphi^\circ = 0{,}56 \text{ В}$$

Вследствие высокой окислительной способности кислородные соединения марганца в высших степенях окисления в организме не существуют.

Для организма перманганаты являются ядами, их обезвреживание может происходить следующим образом:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 6CH_3COOH = 2Mn(CH_3COO)_2 + 2CH_3COOK + 8H_2O + 5O_2$$

Для лечения острых отравлений перманганатом используется 3%-ный водный раствор $H_2O_2$, подкисленный уксусной кислотой.

Калий перманганат окисляет органические вещества клеток тканей и микробов. При этом $KMnO_4$ восстанавливается до $MnO_2$. Марганец(IV) оксид может также взаимодействовать с белками, образуя комплекс бурого цвета.

Под действием калия перманганата $KMnO_4$ белки окисляются и свертываются (коагулируют). На этом основано его применение в качестве наружного препарата, обладающего противомикробными и прижигающими свойствами. При этом его действие проявляется только на поверхности кожи и слизистых оболочек. Окислительные свойства водного раствора $KMnO_4$ используют для обезвреживания токсичных органических веществ. В результате окисления образуются менее токсичные продукты. Например, наркотик морфин превращается в биологически малоактивный оксиморфин.

Калий перманганат применяют в титриметрическом анализе для определения содержания различных восстановителей (перманганатометрия).

Высокую окислительную способность перманганата используют в экологии для оценки загрязненности сточных вод (перманганатный метод). По количеству окисленного (обесцвеченного) перманганата определяют содержание органических примесей в воде.

Перманганатный метод (перманганатометрию) используют также в клинических лабораториях для определения содержания мочевой кислоты в крови.

### 7.5. Биологическая роль соединений марганца. Их применение в медицине

Из элементов VIIБ-группы только марганец является биогенным элементом и одним из десяти металлов жизни, необходимых для нормального протекания процессов в живых организмах.

В теле взрослого человека содержится 12 мг ($1{,}6 \cdot 10^{-5}$ %). Марганец концентрируется в костях (43%), остальное — в мягких тканях, в том числе и в мозге.

В организме марганец образует металлокомплексы с белками, нуклеиновыми кислотами, АТФ, АДФ, отдельными аминокислотами. Содержащие марганец металлоферменты аргиназа, холинэстераза, фосфоглюкомутаза, пируваткарбоксилаза (см. табл. 7.3).

Связывание аммиака — токсичного продукта превращения аминокислот в организме млекопитающих осуществляется через аминокислоту аргинин. Аргиназа — фермент, катализирующий в печени гидролиз аргинина. В результате аргинин расщепляется на мочевину и циклическую аминокислоту орнитин:

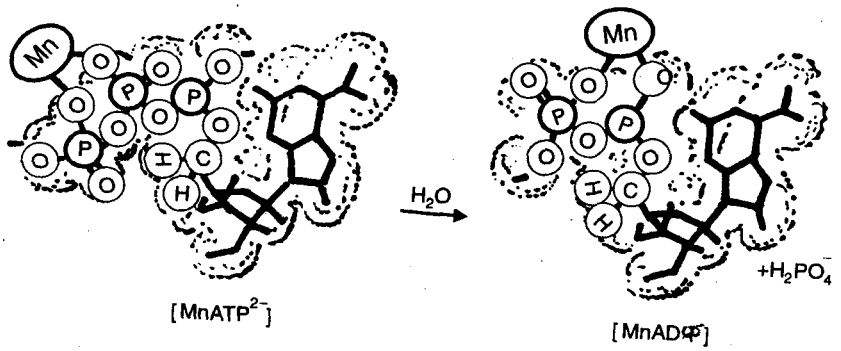
$$\text{Аргинин} + H_2O \xrightarrow{\text{АРГ}\cdot Mn^{2+}} H_2N{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ NH_2 + \text{Орнитин}$$

мочевина

Мочевина — нетоксичное, растворимое в воде вещество. Оно потоком крови доставляется в почки и выводится с мочой.

Атомный радиус марганца 128 пм. Это объясняет то обстоятельство, что марганец может замещать магний (атомный радиус 160 пм) в его соединении с АТФ, существенно влияя на перенос энергии в организме.

В разделе 3.9 отмечалась особенно важная роль гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ) до аденозиндифосфата (АДФ), обеспечивающего энергетику жизнедеятельности. В организме этот процесс активируется магнием в результате образования комплексов $MgАТФ^{2-}$ и $MgАДФ^{-}$. Однако установлено, что активацию могут осуществлять и ины марганца $Mn^{2+}$. При этом оказывается, что комплексы $MnАТФ^{2-}$ и $MnАДФ^{-}$ более активны. Участие марганца в гидролизе можно представить в виде:




Ионы $Mg^{2+}$ и марганца $Mn^{2+}$ осуществляют также активацию ферментов — нуклеаз. Эти ферменты катализируют в двенадцатиперстной кишке гидролиз нуклеиновых кислот ДНК и РНК. В результате эти биополимеры расщепляются на мономерные единицы — нуклеотиды. В частности такой нуклеазой является дезоксирибонуклеаза, которая катализирует гидролиз ДНК только в присутствии ионов $Mg^{2+}$ или $Mn^{2+}$.

Марганец может входить и в состав неорганических соединений организма. Это, например, малорастворимый марганец магний пирофосфат $MnMgP_2O_7$. Кристаллы этой соли локализуются на внутренней поверхности мембраны везикул.

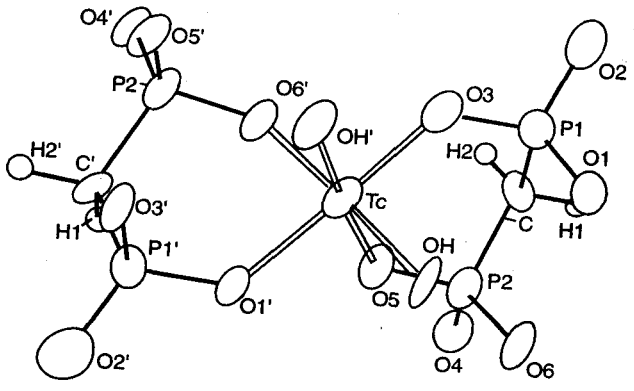
Почти одинаковое значение атомного радиуса марганца (128 пм) и железа (126 пм) объясняет способность марганца замещать железо в порфириновом комплексе эритроцита. По той же причине марганец может замещать и цинк (атомный радиус 127 пм) в цинкзависимых ферментах, изменяя при этом их каталитические свойства.

Калий перманганат $KMnO_4$ — наиболее известное соединение марганца, применяемое в медицине. Используют водные растворы с содержанием $KMnO_4$ от 0,01 до 5%. В качестве кровоостанавливающего средства применяют 5%-ный раствор. Растворы калия перманганата обладают антисептическими свойствами, которые определяются его высокой окислительной способностью.

Из других соединений марганца следует отметить марганец(II) сульфат и марганец(II) хлорид, которые используют при лечении малокровия.

О наличии технеция в живых организмах данных нет. Однако соединения технеция с бисфосфонатами используют для радио-изотопного метода диагностики.

Метастабильный изотоп технеция $^{99}Tc$ является излучителем-лучей. В первые минутся после внутривенного введения препарата «Технефор», содержащего $^{99}Tc$, можно исследовать состояние мягких тканей, через 2—3 ч после введения — костных. Ниже приводится формула строения комплекса $^{99}Tc$ с бисфосфонатом:



В соединении с бисфосфонатом технеций обычно четырехвалентен, при этом координационное число может быть равным 6, что хорошо видно на схеме.

Таким образом, для решения медико-биологических задач используются не только соединения жизненно необходимого Mn, но и соединения искусственного элемента $_{99}$Tc.

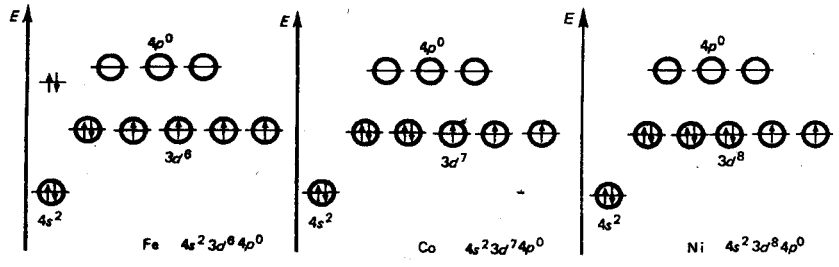
### 7.6. Общая характеристика *d*-элементов VIIIБ-группы (семейство железа и семейство платины)

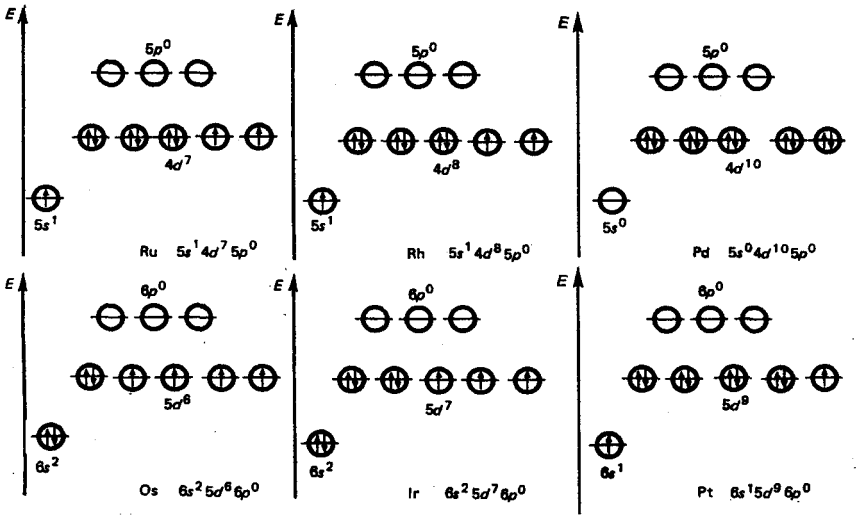
| Период *n* | | Группа VIIIБ | |
|---|---|---|---|
| 4 | $_{26}$Fe | $_{27}$Co | $_{28}$Ni |
| 5 | $_{44}$Ru | $_{45}$Rh | $_{46}$Pd |
| 6 | $_{76}$Os | $_{77}$Ir | $_{78}$Pt |

В VIIIБ-группе периодической системы расположены химические элементы — переходные металлы: Fe, Co, Ni, Rn, Rh, Pd, Os, Ir, Pt.

Закономерные изменения свойств элементов четвертого периода (Fe, Co, Ni) проявляются значительно четче, чем у остальных элементов VIIIБ-группы. Поэтому Fe, Co, Ni объединены в *семейство железа*. Другие шесть элементов — *в семейство платины*.

Из табл. 7.6 следует, что элементы семейства железа имеют близкие по значениям орбитальные радиусы (123, 118, 114 пм). Это можно объяснить тем, что *ns*-электроны частично экранируются $(n-1)d$-электронами. При этом увеличение заряда ядра на единицу не вызывает соответствующего роста экранирования:






Рост электроотрицательности в ряду Fe (1,83) — Co (1,88) — Ni (1,91) показывает, что от железа к никелю должно происходить уменьшение основных и восстановительных свойств. В электрохимическом ряду напряжений элементы подгруппы железа стоят перед водородом.

По распространенности в природе, применению соединений в медицине и технике и роли в организме железо стоит на первом месте в VIIIБ-группе. Элементы семейства железа в соединениях проявляют степень окисления +2, +3. Соединения элементов со степенью окисления +2 малоустойчивы. Более устойчивы соединения элементов со степенью окисления +3.

**Химические свойства соединений железа, кобальта, никеля.** Оксиды общей формулы MO могут быть получены восстановлением оксидов более высокой валентности ($M_2O_3$, $M_3O_4$), а также окислением металла M, термическим разложением солей и гидроксидов без доступа воздуха.

Оксиды нерастворимы в воде, растворяются в кислотах с образованием оксоаквакатионов, придающих раствору зеленую окраску различных оттенков:

$$MO + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightleftarrows [M(H_2O)_6]^{2+}$$

При подщелачивании этих растворов выпадают осадки гидроксидов основного характера $M(OH)_2$. Гидроксид $Fe(OH)_2$ — белого цвета (на воздухе зеленый за счет частичного окисления). Гидроксид $Co(OH)_2$ — синего цвета (на холоду, α-форма) или розового цвета (в теплом растворе, β-форма). При образовании коллоидного раствора появляется коричневое окрашивание. Гидроксид $Ni(OH)_2$ представляет собой зеленые кристаллы.

Таблица 7.6. **Общая характеристика элементов VIIIБ-группы (семейство железа и семейство платины)**

| Период | Элемент $_z$Э | Молярная масса $M$, г/моль | Конфигурация $ns$- и $(n-1)d$-электронов | Орбитальный радиус $r_{ор}$, пм | Энергия ионизации $E_и$, кДж/моль ($M^0 \xrightarrow{-e^-} M^+$) | Электроотрицательность | Плотность, г/см$^3$ | $T_{пл}$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | $_{26}$Fe | 55,85 | $3d^64s^2$ | 123 | 761 | 1,83 | 7,87 | 1812 |
| 4 | $_{27}$Co | 58,93 | $3d^74s^2$ | 118 | 757 | 1,88 | 8,84 | 1765 |
| 4 | $_{28}$Ni | 58,71 | $3d^84s^2$ | 114 | 736 | 1,91 | 8,91 | 1728 |
| 5 | $_{44}$Ru | 101,07 | $4d^75s^1$ | 141 | 724 | 2,28 | 12,4 | 2523 |
| 5 | $_{45}$Rh | 102,9 | $4d^85s^1$ | 136 | 745 | 2,2 | 12,44 | 2236 |
| 5 | $_{46}$Pd | 106,4 | $4d^{10}5s^0$ | — | 803 | 2,2 | 12,02 | 1827 |
| 6 | $_{76}$Os | 190,2 | $5d^66s^2$ | 127 | 841 | 2,2 | 22,5 | 3300 |
| 6 | $_{77}$Ir | 192,2 | $5d^76s^2$ | 123 | 887 | 2,2 | 22,4 | 2723 |
| 6 | $_{78}$Pt | 195,09 | $5d^96s^1$ | 122 | 866 | 2,28 | 21,45 | 2042 |

Из трех перечисленных гидроксидов в аммиаке и солях аммония растворяется только $Ni(OH)_2$:

$$\underset{\text{зеленый}}{Ni(OH)_2} + 2NH_4Cl + 4NH_4OH \rightarrow \underset{\text{синий}}{[Ni(NH_3)_6Cl_2} + 6H_2O$$

Никель(II) гидроксид окисляется на воздухе. Железо(II) и кобальт(II) гидроксиды окисляются (как и соли) лишь в присутствии влаги:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

Восстановительные свойства уменьшаются в ряду $Fe^{2+}$ — $Co^{2+}$ — $Ni^{2+}$. У солей $Ni^{2+}$ восстановительные свойства практически отсутствуют.

В биогенных соединениях железо связано в комплекс с органическими лигандами (миоглобин, гемоглобин). Степень окисления железа в этих комплексах дискутируется. Одни авторы считают, что степень окисления равна +2, другие предполагают, что она меняется от +2 до +3 в зависимости от степени взаимодействия с кислородом.

Оксид железа(III). $Fe_2O_3$ в природе существует в виде минерала гематита красного цвета (аналогия с кровью).

Оксид железа(III) соответствует гидроксиду $Fe(OH)_3$, обладающему слабо выраженными амфотерными свойствами. При его растворении в щелочи образуется гидроксоанионы:

$$Fe(OH)_3 + 3OH^- \xrightarrow{t} [Fe(OH)_6]^{3-}$$

$Fe(OH)_3$ может выпасть в осадок при обработке солей железа(III) раствором KCN низкой концентрации. При более высоких концентрациях образуется калий гексацианоферрат(III) $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$2FeCl_3 + 6KCN + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6KCl + 6HCN$$
$$Fe(OH)_3 + 6KCN \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + 3KOH$$

Это токсичное соединение упоминается в алхимической литературе (VII—XVII в.) под названием красная кровяная соль.

Калий гексацианоферрат(III), как и желтая кровяная соль — калий гексацианоферрат(II) $K_4[Fe(CN)_6]$, применяется в аналитической химии для определения ионов $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$. Оба иона образуют комплексные соединения, где координационное число металла равно 6. Анионные комплексы Fe(III) более устойчивы, чем анионные комплексы Fe(II).

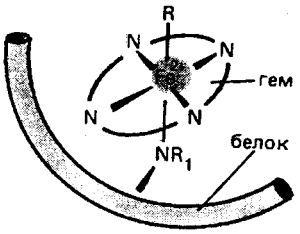
### 7.7. Биологическая роль *d*-элементов семейства железа. Применение их соединений в медицине

Железо Fe и кобальт Co — необходимые микроэлементы живых организмов.

**Железо** — биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса железа в организме взрослого человека примерно 5г, что составляет 0,007%. Металлическое железо мало токсично, а соединения Fe(II), Fe(III) и Fe(VI) в больших количествах опасны для здоровья.

Наиболее важными с физиологической точки зрения являются железосодержащие белки: гемоглобин, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Гемоглобин — главная составная часть эритроцитов. Обеспечивает внешнее дыхание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям. Миоглобин, цитохромы, каталаза обеспечивают клеточное дыхание.

Все эти белки состоят из собственно белковых частей и связанных с ними активных центров:




Активный центр представляет собой макроциклическое комплексное соединение — гем (от греч. гема — кровь). В качестве макроциклического лиганда выступает тетрадентантное соединение — порфирин. Донорные атомы азота расположены по углам квадрата, в центре которого расположен ион железа. В целом, комплекс имеет октаэдрическую конфигурацию. Пятая орбиталь через азот аминокислоты — гистидина используется для связи гема с белком. Шестая орбиталь свободна и может связывать различные низкомолекулярные лиганды R: $O_2$, $H_2O_2$, CO, $CN^-$.

Гемоглобин состоит из четырех белковых молекул (субъединиц), которые образуют единый макромолекулярный агрегат. Каждая субъединица по строению аналогична молекуле миоглобина. Таким образом, гемоглобин может одновременно связывать четыре молекулы $O_2$, а миоглобин — одну.

В тканях имеется также несколько негемовых железосодержащих белковых комплексов. Это, например, ферменты — оксидазы, а также белки — накопители (депо) и переносчики железа. Избыток железа переносится с кровью белком — трансферрином и накапливается в виде белка — ферритина в различных тканях и органах, особенно в печени, селезенке, костном мозге. Ферритин ($M_r$ = 460 000) состоит из 24 белковых молекул (субъединиц), которые образуют сферу диаметром 12—14 нм. Каждая субъединица содержит полость диаметром 7 нм, вмещающую до 4500 атомов железа. Таким образом, каждый агрегат ферритина может хранить запас примерно 100 000 атомов железа, обеспечивая многочисленные реакции метаболизма с участием этого элемента.

На основе законов химического равновесия нетрудно понять функционирование гемоглобина как переносчика кислорода от легких к тканям.

Гемоглобин без кислорода (дезоксигемоглобин) представляет собой слабую кислоту и его химическую формулу можно представить в виде $HHb^+$. Присоединение кислорода сопровождается отщеплением протона и образуется оксигемоглобин $HbO_2$. При этом имеет место равновесие:

$$HHb^+ + O_2 \rightleftarrows HbO_2 + H^+$$

При поступлении бедной кислородом венозной крови в легкие, где парциальное давление кислорода велико (до 20 кПа), его растворимость возрастает согласно закону Генри. Это приводит в соответствии с принципом Ле Шателье к смещению равновесия вправо и образованию оксигемоглобина. Дополнительное смещение равновесия вправо обусловлено тем, что в легких значение pH повышено (до 7,5). В результате в легких дезоксигемоглобин практически полностью (до 97%) насыщается кислородом и переходит в оксигемоглобин. В капиллярах, пронизывающих периферические ткани, парциальное давление кислорода снижается до 5 кПа, а значение pH снижается до 7,2. В результате равновесие смещается влево. В оттекающей с периферии крови гемоглобин насыщен кислородом лишь на 65%. Таким образом, при циркуляции крови в организме равновесие $HHb^+ + O_2 \rightleftarrows \rightleftarrows HbO_2 + H^+$ периодически сильно смещается (на 35%) то вправо, то влево.

Металлокомплексные свойства гемсодержащих белков проявляются при действии таких токсических веществ как CO (угарный газ) и MCN (цианиды — соли синильной кислоты).

Углерод моноксид CO — один из продуктов неполного сгорания топлива. Значительные количества этого газа выделяются при работе котельных, двигателей внутреннего сгорания, курении. При вдыхании CO с воздухом в легких параллельно с оксигемоглобином $HbO_2$ образуется металлокомплексное соединение — карбонилгемоглобин HbCO. Константа устойчивости HbCO примерно в двести раз больше, чем у $HbO_2$. Поэтому даже малые количества CO «перехватывают» значительную долю дезоксигемоглобина. В результате поступление кислорода к органам уменьшается. Появляются признаки гипоксии — кислородной недостаточности. В первую очередь страдают нервные ткани. Для детоксикации — устранения отравляющего действия углерод моноксида во многих случаях достаточно прекратить его поступление и усилить кислородную вентиляцию — вывести пострадавшего на «свежий» воздух. При этом опять работает принцип Ле Шателье — равновесие смещается в сторону образования оксигемоглобина.

При больших концентрациях углерод моноксид блокирует гемсодержащие белки клеточного дыхания и трудно избежать летального исхода.

Аналогичен механизм действия цианидов. Но их токсичность выше, чем для CO. Поступление в кровь даже очень небольших количеств этих веществ приводит к остановке дыхания и летальному исходу. Высокая токсичность цианидов объясняется высокой прочностью связи Fe — $CN^-$, что обусловливает большую устойчивость цианидгемоглобина.

Кислородное дыхание приводит к образованию водородпероксида $H_2O_2$. Это вещество обладает высокой окислительной способностью. При его взаимодействи с биоорганическими соединениями клеток образуются радикалы — очень активные молекулярные частицы с ненасыщенной валентностью и инициируется пероксидное окисление. Под действием радикалов разрушаются важнейшие составные части клетки — мембраны и ДНК. В ходе биологической эволюции природа выработала особый белок — фермент каталазу, которая разрушает водородпероксид. Тем самым ограничивается избыточное накопление этого вещества и предотвращается разрушение клетки.

Действие каталазы ($CatFe^{2+}$) может быть представлено в виде каталитического цикла из двух последовательных реакций:

$$CatFe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow CatFe^{2+} \cdot H_2O_2$$

$$CatFe^{2+} \cdot H_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow CatFe^{2+} + 2H_2O + O_2$$

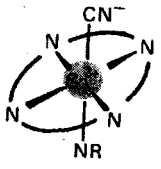
В результате разрушаются две молекулы водородпероксида, а молекула биокатализатора $CatFe^{2+}$ освобождается и может вступать в следующий каталитический цикл. Этот процесс очень быстрый. В течение секунды 1 молекула каталазы может осуществлять до 20 000 циклов.

При недостатке в организме железа может развиваться болезнь — железодефицитная анемия (малокровие). Возникает тканевая кислородная недостаточность, связанная с нехваткой железа для синтеза гемоглобина. В результате доставка кислорода к периферическим органам снижается, и, соответственно, понижается уровень клеточного дыхания, замедляется обмен веществ.

Введение в качестве лекарственных препаратов — железа(II) хлорида или железа(II) сульфата ослабляет остроту заболевания. Для этих же целей используется мелкодисперсный порошок металлического железа (железо восстановленное, до 1 г на прием), который легко растворяется в соляной кислоте желудочного сока. Поэтому действие этого препарата аналогично действию железа(II) хлорида. Однако более эффективны препараты, представляющие собой бионеорганические комплексы железа с сахарами, никотинамидом и другими органическими веществами. Такие комплексы хорошо всасываются в кровь, с чем и связана их фармакологическая эффективность.

Интересно отметить, что с древних времен до настоящего времени для лечения железодефицитной анемии применяют так называемое «железное вино» — напиток, который получают путем настаивания виноградного вина на железных опилках. Очевидно, железо растворяется в вине (кислая среда) и образует комплексы с природными органическими веществами, которые содержатся в нем в больших количествах. Понятно, что механизм действия древнего напитка примерно тот же, что и у современных препаратов.

**Кобальт.** Как и железо, кобальт также является одним из важнейших биогенных элементов. Общая масса кобальта в организме взрослого человека примерно 1,2 мг, что составляет менее $2 \cdot 10^{-6}$ %. Около 100 мг из этой массы находится в форме цианокобаламина (жирорастворимый витамин $B_{12}$) и его аналогов. Это вещество, как и гем, представляет собой макроциклическое комплексной соединение (см. также рис. 4.32):



В качестве макроциклического лиганда выступает тетрадентатное соединение — порфин. R представляет собой сложный органический заместитель. В аналогах цианокобаламина вместо аниона $CN^-$ выступают различные органические заместители.

Наиболее важную роль витамин $B_{12}$ играет в развитии и формировании эритроцитов (эритропоэз). Дефицит витамина $B_{12}$ (поступление менее 3 мкг в сутки) приводит к тяжелому заболеванию — злокачественной анемии (малокровии).

Установлено, что аналоги цианокобаламина являются активаторами — кофакторами различных ферментов, участвующих в эритропоэзе. Недостаток кофакторов проявляется в дефиците гемоглобина и эритроцитов.

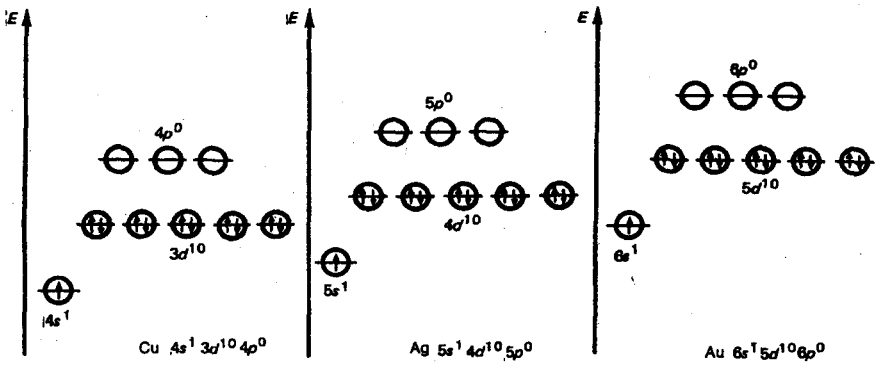
Растения и животные не могут синтезировать витамин $B_{12}$. Его вырабатывают лишь некоторые виды бактерий. В желудочно-кишечном тракте человека такие бактерии имеются. Они синтезируют достаточное количество витамина $B_{12}$. Злокачественная анемия связана с нарушением всасывания этого витамина в кровь. Поэтому прием таблеток мало эффективно. Инъекция витамина (100—200 мкг в течение 2 сут) в кровь существенно улучшает состояние больного при злокачественном малокровии.

## 7.8. Общая характеристика *d*-элементов IБ-группы

| Период *n* | Группа VIБ |
|---|---|
| 4 | 29 Cu |
| 5 | 47 Ag |
| 6 | 79 Au |

В IБ-группе (группе меди) находятся переходные металлы Cu, Ag, Au, которые имеют сходное распределение электронов, определяемое феноменом «проскока» или «провала» электронов.

Явление «проскока» представляет собой символическое перенесение одного из двух валентных *s*-электронов на *d*-подуровень, что отражает неравномерность удержания ядром внешних электронов.




Переход одного *s*-электрона на внешний уровень приводит к стабилизации *d*-подуровня. Поэтому в зависимости от степени возбуждения атомы IБ-группы могут отдавать на образование химической связи от одного до трех электронов. Вследствие этого элементы IБ-группы могут образовывать соединения со степенями окисления +1, +2 и +3. Однако имеются различия: для меди наиболее устойчивы степени окисления +1 и +2; для серебра +1, а золота +1 и +3. Наиболее характерные координационные числа в этой группе 2, 3, 4.

Элементы IБ-группы относительно инертны. В электрохимическом ряду стоят после водорода, что проявляется в их слабой восстановительной способности. Поэтому в природе встречаются в самородном виде. Они относятся к первым металлам, которые нашел и применил древний человек. В качестве ископаемых находят соединения: $Cu_2O$ — куприт, $Cu_2S$ — халькозин, $Ag_2S$ — аргентит, акантит, AgCl — кераргирит, $AuTe_2$ — калаверит, $(Au, Ag)Te_4$ — сильванит.

В группе IБ восстановительные и основные свойства убывают от меди к золоту. Некоторые общие характеристики элементов этой группы представлены в табл. 7.7.

Таблица 7.7. **Общая характеристика элементов группы IБ**

| Период | Элемент $_zЭ$ | Молярная масса $M$, г/моль | Конфигурация $ns$- и $(n-1)d$-электронов | Орбитальный радиус $r_{ор}$, пм | Энергия ионизации $E_и$, кДж/моль $(M^{0-e^-}\rightarrow M^+)$ | Электроотрицательность | Плотность г/см$^3$ | $T_{пл}$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | $_{29}$Cu | 63,62 | $3d^{10}4s^1$ | 119 | 745 | 1,9 | 8,096 | 1356 |
| 5 | $_{47}$Ag | 107,87 | $4d^{10}5s^1$ | 129 | 732 | 1,93 | 10,5 | 1233 |
| 6 | $_{79}$Au | 196,97 | $5d^{10}6s^1$ | 119 | 891 | 2,54 | 19,3 | 1336 |

**Химические свойства соединений меди, серебра, золота.** Серебро(I) оксид получают при нагревании серебра с кислородом или обработкой растворов $AgNO_3$ щелочами:

$$2AgNO_3 + 2KOH \rightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$$

Серебро(I) оксид в воде растворяется незначительно, тем не менее, вследствие гидролиза растворы имеют щелочную реакцию

$$Ag_2O + H_2O \rightarrow 2Ag^+ + 2OH^-$$

в цианидных растворах превращается в комплекс:

$$Ag_2O + 4KCN + H_2O \rightarrow 2K[Ag(CN)_2] + 2KOH$$

$Ag_2O$ — энергичный окислитель. Окисляет соли хрома(III):

$$3Ag_2O + 2Cr(OH)_3 + 4NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6Ag + 5H_2O$$

а также альдегиды и галогеноуглеводороды.

Окислительные свойства серебра(I) оксида обусловливают применение его суспензии как антисептического средства.

В электрохимическом ряду нормальных окислительно-восстановительных потенциалов серебро стоит после водорода. Поэтому металлическое серебро реагирует только с окисляющими концентрированной азотной и серной кислотами:

$$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Большинство солей серебра мало или плохо растворимы. Практически нерастворимы галогениды, фосфаты. Плохо растворимы серебро сульфат и серебро карбонат. Растворы галогенидов серебра разлагаются под действием ультрафиолетовых и рентгеновских лучей:

$$2AgCl \xrightarrow{h\nu} 2Ag + Cl_2$$

Еще более чувствительны к действию ультрафиолетовых и рентгеновских лучей кристаллы AgCl с примесью бромидов. Под действием кванта света в кристалле протекают реакции

$$\begin{array}{r} Br^- + h\upsilon \rightarrow Br^0 + e^- \\ Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0 \\ \hline 2AgBr \rightarrow 2Ag^0 + Br_2 \end{array}$$

Это свойство галогенидов серебра используют при изготовлении светочувствительных материалов, в частности фотопленок, рентгеновских пленок.

Нерастворимые серебро хлорид и серебро бромид растворяются в аммиаке с образованием аммиакатов:

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

Растворение AgCl возможно потому, что ионы серебра связываются в очень прочный комплексный ион. В растворе остается настолько мало ионов серебра, что их не хватает для образования осадка, так как произведение концентраций меньше константы растворимости: $П_c = c(Ag^+)c(Cl^-) < 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ моль$^2 \cdot$л$^{-2}$.

Бактерицидные свойства AgCl используются в препаратах для обработки слизистых оболочек газа. Для стерилизации и консервации пищевых продуктов применяется «серебряная вода» — обработанная кристаллами AgCl дистиллированная вода.

Так же, как и серебро, медь(I) образует нерастворимые галогениды. Эти соли растворяются в аммиаке и образуют комплексы:

$$CuCl + 2NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$$

Нерастворимы в воде медь(II) оксид и гидроксид, которые имеют основной характер и растворяются в кислотах:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl + 4H_2O \rightarrow [Cu(H_2O)_6]Cl_2$$

Образующийся аквакатион $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ сообщает растворам яркую голубую окраску.

Медь(II) гидроксид растворяется в аммиаке, образует комплекс, окрашивающий раствор в синий цвет:

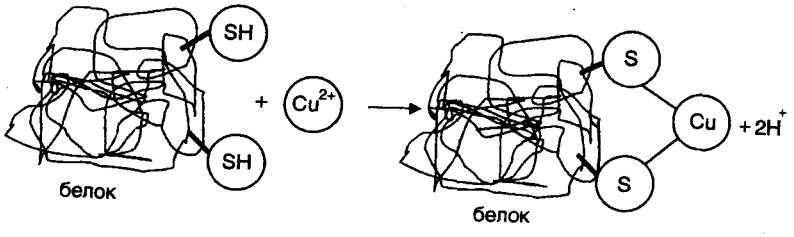
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$$

Эта реакция используется для качественной реакции на ионы меди(II).

Соли меди, серебра и золота взаимодействуют с сульфидами щелочных металлов и с водородсульфидом с образованием нерастворимых в воде осадков — $Ag_2S$, $Cu_2S$, CuS, $Au_2S_3$.

Высокое сродство металлов группы IБ к сере определяет большую энергию связи M—S, а это, в свою очередь, обусловливает определенный характер их поведения в биологических системах.

Катионы этих металлов легко взаимодействуют с веществами в состав которых входят группы, содержащие серу. Например, ионы $Ag^+$ и $Cu^+$ реагируют с дитиоловыми ферментами микроорганизмов по схеме:



Включение ионов металлов в состав белка инактивирует ферменты, разрушает белки.

Такой же механизм лежит и в основе действия содержащих серебро и золото лекарственных препаратов, применяемых в дерматологии.

Наиболее распространенным соединением золота(III) является хлорид $AuCl_3$, хорошо растворимый в воде.

Золото(III) оксид и гидроксид — амфотерные соединения с более выраженными кислотными свойствами. Золото(III) гидроксид в воде не растворяется, но растворяется в щелочах с образованием гидроксокомплекса:

$$AuO(OH) + NaOH + H_2O \rightarrow Na[Au(OH)_4]$$

Реагирует с кислотами с образованием ацидокомплекса:

$$AuO(OH) + 2H_2SO_4 \rightarrow H[Au(SO_4)_2] + 2H_2O$$

Для золота и его аналогов известно большое число комплексных соединений. Знаменитая реакция растворения золота в «царской водке» (1 объем конц. $HNO_3$ и 3 объема конц. HCl) представляет собой образование комплексной кислоты:

$$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

В организме медь функционирует в степенях окисления +1 и +2. Ионы $Cu^+$ и $Cu^{2+}$ входят в состав «голубых» белков, выделенных из бактерий. Эти белки имеют сходные свойства и называются азуринами.

Медь(I) более прочно связывается с серосодержащими лигандами, а медь(II) с карбоксильными, фенольными, аминогруппами белков. Медь(I) дает комплексы с координационным числом, равным 4. Образуется тетраэдрическая структура (если участвует четное число *d*-электронов). Для меди(II) координационное число равно 6, ему соответствует орторомбическая геометрия комплекса.

### 7.9. Биологическая роль *d*-элементов IБ-группы. Применение их соединений в медицине

Медь Cu — необходимый микроэлемент живых организмов. Серебро Ag и золото Au — примесные микроэлементы. Их соединения применяют в медицине.

**Медь** — биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса меди в организме взрослого человека примерно 100 мг, что составляет около 0,0001%. Примерно 30% этого количества содержится в мышцах. Печень и мозг также богаты медью. Металлическая медь и ее соединения токсичны.

Наиболее важными с физиологической точки зрения являются медьсодержащие белки — цитохромоксидаза и супероксиддисмутаза.

Цитохромоксидаза — один из компонентов дыхательной цепи, локализованной в мембранах митохондрий. Обеспечивает клеточное дыхание, восстанавливая кислород до воды на конечном участке дыхательной цепи.

Цитохромоксидаза ($M_r$ = 200 000) состоит из семи белковых субъединиц и четырех связанных с ними активных центров: двух молекул гема, связывающих ионы железа, и двух ионов меди, непосредственно связанных с белковыми субъединицами. Такая структура цитохромоксидазы обеспечивает передачу четырех электронов из дыхательной цепи и осуществление реакции

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \xrightarrow{\text{цитохромоксидаза}} 2H_2O$$

При неполном восстановлении кислорода в дыхательной цепи образуется супероксид-анион радикал (см. раздел 4.7.):

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

Супероксид-анион обладает еще более высокой окислительной способностью, чем водородпероксид $H_2O_2$. Взаимодействие $O_2^-$ с органическими соединениями клетки приводит к образованию радикалов и нарушению нормального развития клетки.

Повреждающее действие супероксид-аниона предотвращается медьсодержащим ферментом супероксиддисмутазой (СОД). Этот фермент катализирует реакцию

$$O_2^- + O_2^- + 2H^+ \xrightarrow{\text{СОД}} H_2O_2 + O_2$$

Образующийся при этом водородпероксид разлагается каталазой. В результате совместного действия содержание радикалов в клетке поддерживается на безопасном уровне.

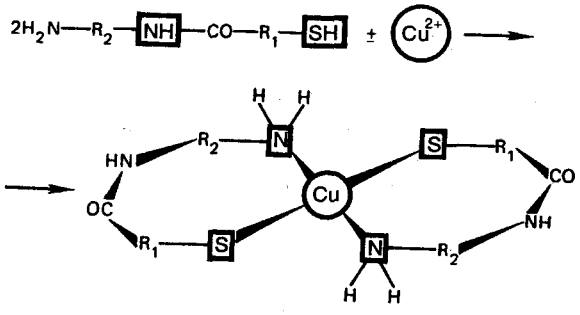
Интересно, что переносчиком кислорода у моллюсков и членистоногих является не гемоглобин, а гемоцианин (от греч. кианос — лазурный). Кровь этих животных имеет голубой цвет.

Гемоцианин в зависимости от биологического вида имеет различную молекулярную массу (у омара $M_r$ = 825000) и состоит из большого числа белковых субъединиц ($M_r$ от 25000 до 35000). Каждая субъединица имеет центры связывания кислорода. Эти центры представляют собой медьпротеиновые комплексы кислорода. Эти центры представляют собой медьпротеиновые комплексы (биокластеры) с двумя ионами меди. Каждая такая пара связывает одну молекулу кислорода.

Ежедневно организму требуется 2,5—5,0 мг меди. При недостатке в организме меди может развиваться болезнь — медьдефицитная анемия. Медь необходима для усвоения железа, в частности, при синтезе цитохромоксидазы, которая содержит и железо, и медь. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов.

Широкое применение меди и ее соединений в промышленности и сельском хозяйстве повышает риск отравления этими веществами. Отравления обычно связаны со случайной передозировкой инсектицидов, вдыханием порошка металла, заглатыванием растворов солей меди. Большую опасность представляют напитки, хранящиеся в медных сосудах без защитного покрытия стенок.

Токсическое действие соединений меди обусловлено тем, что ионы меди взаимодействуют с тиольными —SH-группами (связывание) и аминогруппами $-NH_2$ (блокирование) белков. При этом могут образовываться биокластеры хелатного типа:




Вследствие таких взаимодействий белки становятся нерастворимыми, теряют ферментативную активность. В результате нарушается нормальная жизнедеятельность.

В качестве наружного средства применяют 0,25%-ный водный раствор меди сульфата $CuSO_4$ при воспалении слизистых оболочек и конъюнктивитах. Малые дозы этого препарата могут применяться во время приема пищи для усиления эритропоэза при малокровии.

**Серебро и золото.** В организме взрослого человека обнаруживается около 1 мг серебра, т.е. примерно $10^{-6}$% (1 ч. на миллион), и до 10 мг золота, т.е. примерно $10^{-5}$% (10 ч. на миллион).

Антисептические свойства растворимых солей серебра известны с древних времен. Священнослужители давно знали, что вода («святая») при хранении в серебряных сосудах долго не портится, т.е. не подвергается микробному загрязнению. В настоящее время это свойство «серебряной» воды используется моряками в дальних плаваниях.

Сильные токсические проявления у взрослого человека наблюдаются при приеме внутрь 7 г $AgNO_3$.

Токсическое действие соединений серебра, как и в случае меди, обусловлено главным образом тем, что ионы серебра взаимодействуют с тиольными серо- и азотсодержащими группами белков, нуклеиновых кислот и других биоорганических веществ.

В водном растворе существуют только комплексные соли золота, например, $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ и различные тиоловые бионеорганические комплексы.

Механизм токсического действия соединений золота аналогичен механизму токсического действия соединений меди и серебра. В соответствии с общим правилом для тяжелых металлов одной группы токсичность возрастает с увеличением атомного номера в ряду: Cu Ag Au.

В медицине издавна используются такие препараты, как кристаллический серебро нитрат $AgNO_3$ (ляпис) и его водные растворы. Давно известны также препараты коллоидного металлического серебра протаргол (8% Ag) и колларгол (70% Ag), которые представляют собой мелкодисперсные порошки с металлическим блеском. Каждая частица таких порошков представляет собой кристаллик восстановленного металлического серебра размером менее 1 мкм с белковой оболочкой из альбумина (протаргол) или коллагена (колларгол). Белковая оболочка защищает кристаллики серебра от слипания и обеспечивает их переход в водную среду (солюбилизирует).

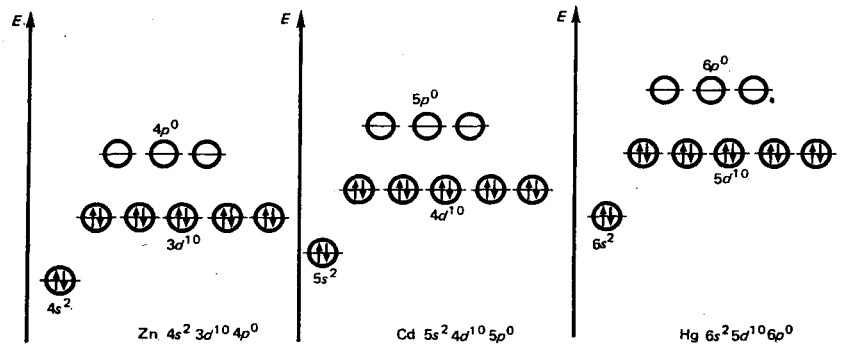
Препараты серебра применяют как противовоспалительные, антисептические и вяжущие средства.

В качестве эффективных противовоспалительных средств применяют также препараты золота. Наиболее известны кризанол (от греч. хризос — золото), с 30%-ным содержанием благородного металла, и коллоидное золото. Главный компонент кризанола — комплекс золота с тиоловым органическим соединением $Au—S—CH_2CH(OH)CH_2\text{-}SO_3$.

## 7.10. Общая характеристика *d*-элементов IIБ-группы

| Период *n* | Группа IIБ |
|---|---|
| 4 | $_{30}$Zn |
| 5 | $_{48}$Cd |
| 6 | $_{80}$Hg |

У элементов IIБ-группы (Zn, Cd, Hg) предпоследний электронный слой полностью заполнен, «неспаренных» электронов нет:




Это и определяет стабильность и особенности химических свойств элементов (табл. 7.8.).

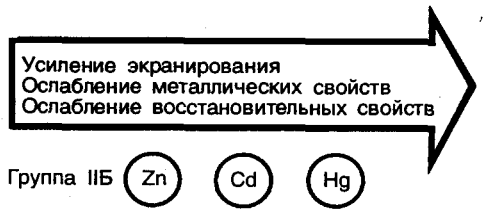
Элементы IIБ-группы имеют два спаренных электрона на *s*-подуровне внешнего уровня. Эти электроны и определяют постоянную валентность, равную двум.

В соединениях элементы этой группы имеют степень окисления +2. Для ртути характерна степень окисления +1 в результате образования атомных димеров $Hg_2^{2+}$ (соединения$Hg_2Cl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$). В этих димерах связь между атомами ртути неполярна $^{+}Hg$ — $Hg^{+}$. Поэтому суммарное значение степени окисления равно +1.

Таблица 7.8. **Общая характеристика элементов группы IIБ**

| Период | Элемент $_z$Э | Молярная масса $M$, г/моль | Конфигурация $ns$- и $(n-1)d$-электронов | Орбитальный радиус $r_{ор}$, пм | Энергия ионизации $E_и$, кДж/моль ($M^{0-e} \rightarrow M^{+}$) | Электроотрицательность | Плотность, г/см$^3$ | $T_{пл}$, К |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | $_{30}$Zn | 65,37 | $3d^{10}4s^2$ | 106 | 904 | 1,65 | 7,1 | 692 |
| 5 | $_{48}$Cd | 111,4 | $4d^{10}5s^2$ | 118 | 866 | 1,7 | 8,7 | 594 |
| 6 | $_{80}$Hg | 200,6 | $5d^{10}6s^2$ | 113 | 1008 | 2,0 | 13,55 | 312 |

Увеличение электроотрицательности в ряду элементов IIБ-группы Zn(1,6)—Cd(1,7)—Hg(1,9) приводит к ослаблению основных и восстановительных свойств, т.е. возрастает неметалличность элемента. Это, в частности, способствует димеризации атомов ртути.




По физическим и химическим свойствам ртуть значительно отличается от цинка и кадмия. Ртуть в электрохимическом ряду напряжений металлов стоит после водорода, поэтому растворяется лишь в кислотах-окислителях:

$$3Hg + 8HNO_3 \xrightarrow{30\ ^\circ C} 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Zn, Cd, Hg находятся на границе между неметаллами (*p*-элементами) и металлами (*d*-элементами), поэтому оксо- и гидроксосоединения Zn, Cd и Hg проявляют амфотерный характер. Амфотерность соединения от Zn к Hg резко уменьшается. Цинк растворяется в щелочи при нагревании.

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \xrightarrow{t} Na_2[Zn(OH)_2] + H_2$$

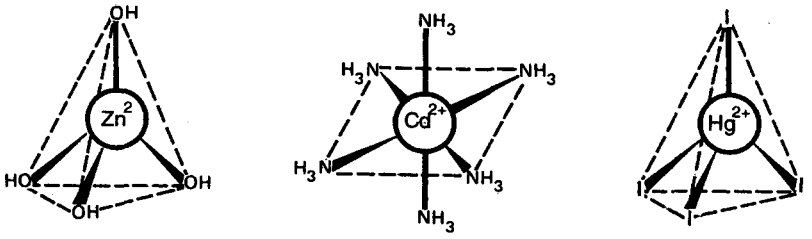
Кадмий в тех же условиях не растворяется.

Металлы IIБ-группы (так же как их оксиды и гидроксиды) хорошо растворяются в кислотах. Zn и Cd реагируют с разбавленными (содержание меньше 10%) HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$ с выделением водорода. Zn, Cd и Hg с концентрированными $HNO_3$ и $H_2SO_4$ реагируют с выделением NO и $SO_2$.

Элементы IIБ-группы являются своеобразным «экватором», при переходе через который свойства элементов меняются от основных к кислотным. Аналогичное явление наблюдается в случае *s*-элементов для бериллия, обладающего амфотерными свойствами. Бериллий расположен между металлом Li и неметаллом B.

Близость химических свойств Zn и Cd можно объяснить почти равными значениями электроотрицательности элементов, соответственно 1,6 и 1,7. Амфотерный характер элементов IIБ-группы проявляется еще и в том, что цинк, кадмий и ртуть могут находиться не только в гидратированной катионной форме $[M^{2+}(H_2O)_n]$, где $n = 4, 6$, но и в анионной $[M^{2+}(OH)_n]$, где $n = 4, 6$, в том числе и в виде аутокомплексов: $Cd[CdI_3]_2$, $Cd[CdI_4]$, $Hg[HgCl_3]_2$, $Hg[HgCl_4]$.

Цинк, кадмий и ртуть, как и все *d*-элементы, образуют большое число комплексных соединений. Комплексообразование идет за счет свободных орбиталей ионов металлов и за счет неподеленных пар *d*-электронов ($n$—1)-слоя. Для цинка характерно координационное число, например, $K_2[Zn(OH)_4]$, $K_2[HgI_4]$ для кадмия — 4,6, например, $[Cd(NH_3)_6]Cl_2$.



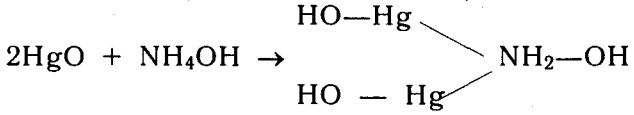
**Химические свойства соединений цинка, кадмия и ртути.** Металлы IIБ-группы реагируют при нагревании с галогенами (если без нагревания, то необходимо увлажнение), кислородом, серой. Цинк и кадмий реагируют также с фосфором.

При взаимодействии с кислородом образуются оксиды общей формулы MO. Оксиды имеют характерную окраску: ZnO — белый, CdO — коричневый, HgO — желтый или красный. Оксиды не растворяются в воде, но растворяются в кислотах.

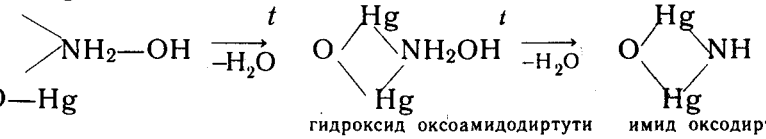
Оксидам MO соответствуют гидроксиды типа $M(OH)_2$, нерастворимые в воде. Термическая устойчивость Zn(II) и Cd(II) гидроксида значительно выше ртути(II) гидроксида, который разлагается в момент осаждения из раствора:

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{t>100\ ^\circ C} ZnO + H_2O$$
$$Cd(OH)_2 \xrightarrow{t>300\ ^\circ C} CdO + H_2O$$
$$Hg(OH)_2 \xrightarrow{\text{без нагрев.}} HgO + H_2O$$

При обработке HgO водным раствором $NH_3$ образуется желтый осадок (основание Миллона):



При нагревании этого соединения до 125 °C образуется гидроксид:



гидроксид оксоамидодиртути имид оксодиртути

Диспергированный ртуть(II) гидроксид в коллоидном состоянии служит бактерицидным средством. Антисептическим действием обладает также белый осадок ртути амидохлорида, который получается взаимодействием водного раствора аммиака с сулемой или каломелью:

$$\underset{\text{сулема (раствор)}}{HgCl_2} + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl$$

$$\underset{\text{каломель}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\text{(раствор)}}{2NH_3} \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl + Hg$$

Обе реакции используются в химическом анализе для обнаружения ионов $Hg^{2+}$ и $Hg_2^{2+}$.

Ртуть амидохлорид может взаимодействовать в биологической системе с сульфогидроксильными группами белков по реакции:

$$HgNH_2Cl + 2R{-}SH = NH_4Cl + Hg\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix}$$

Этим объясняется антисептическое действие ртути амидохлорида.

Для обнаружения ионов аммония $NH_4^+$ также используются соединения ртути $K_2[HgI_4]$ (калий тетраиодомеркурат — реактив Несслера)

$$2K_2[HgI_4] + NH_3 + 3KOH \rightarrow HOHgNHHgI + 7KI + 2H_2O$$

Из других солей ртути в медицине и ветеринарии применялись $Hg_2Cl_2$ и $HgCl_2$.

Каломель в воде растворяется незначительно (2,1 г $Hg_2Cl_2$ на 1 л $H_2O$ при 10 °С) и поэтому менее токсична, чем сулема.

Сулема $HgCl_2$ представляет собой бесцветные кристаллы, достаточно хорошо растворимые в воде, спирте, эфире, пиридине и др. Так, в 100 г воды при 0 °С растворяется 4,3 г сулемы, а при 20 °С — 7,4 г.

Интересно, что в водных растворах $HgCl_2$ почти не диссоциирует и находится в молекулярной форме. Поэтому водные растворы сулемы не проводят электрический ток.

### 7.11. Биологическая роль *d*-элементов IIБ-группы. Применение их соединений в медицине

Цинк Zn, кадмий Cd, ртуть Hg — микроэлементы. В организме взрослого человека содержится 1,8 г (0,0024%) Zn, 50 мг ($7\cdot10^{-5}$%) Cd, 13 мг ($2\cdot10^{-5}$%)Hg.

**Кадмий и ртуть** — примесные элементы. Около 70% ртути сосредоточено в жировой и мышечной ткани. Кадмий локализуется на 30% в почках, остальное в печени, легких, поджелудочной железе.

**Цинк** — необходимый элемент всех растений и животных. В организме взрослого человека больше всего цинка в мышцах (65%), костях (20%). Остальное количество прихо-

дится на плазму крови, печень, эритроциты. Наибольшая концентрация цинка в предстательной железе.

Цинк не проявляет переменной валентности. Видимо поэтому его биокомплексы принимают участие во многих биохимических реакциях гидролиза, идущих без переноса электронов. Ион цинка входит в состав более 40 металлоферментов, катализирующих гидролиз эфиров и белков.

Одним из наиболее изученных является бионеорганический комплекс цинка — фермент карбоангидраза ($M_r$ = 30 000), состоящий, примерно, из 260 аминокислотных остатков.

Ниже схематично представлено положение иона цинка в полости карбоангидразы (КА). Белковый лиганд, связанный с $Zn^{2+}$, представляет активный центр фермента. Цинка в ферменте всего 0,22%. Тем не менее наличие цинка — необходимое условие каталитической активности карбоангидразы, которая обеспечивает гидратацию $CO_2$:

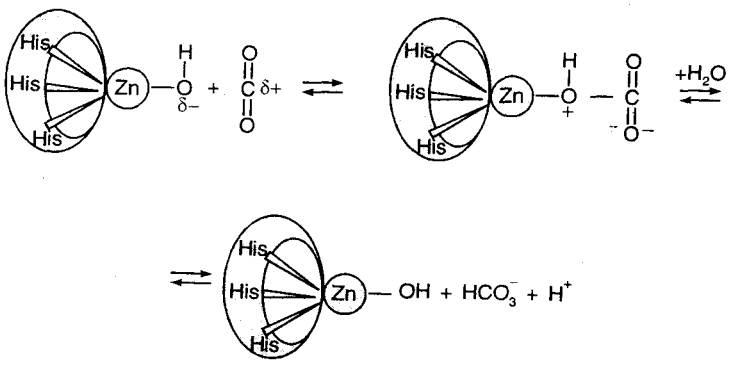
$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{КА} HCO_3^- + H^+$$

Протекание этой реакции обусловливает нормальное дыхание. В отсутствие карбоангидразы нормальный газообмен был бы затруднен, так как гидратация $CO_2$ замедлилась бы в 10 000 000 ($10^7$) раз.

Как видно из схемы, координационное число $Zn^{2+}$ в карбоангидразе равно 4. Три связи заняты аминокислотными остатками (His — гистидил), а четвертая связывает гидроксил — ион $OH^-$ или молекулу воды.

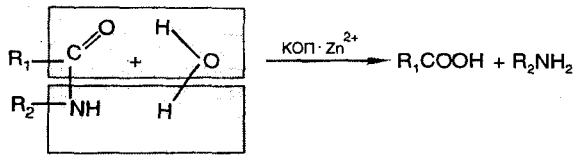
Единого мнения о действии карбоангидразы нет. Одни исследователи считают, что цинк координирует молекулу воды, гидратирующую $CO_2$. Другие полагают, механизм «цинк — гидроксид»), что цинк координирует гидроксильную группу при гидратации $CO_2$:

$$OH^- + CO_2 \rightleftarrows HCO_3^-$$



Прежде полагали, что карбоангидраза катализирует только обратимую гидратацию $CO_2$. Однако имеются данные о каталическом действии карбоангидразы на превращение карбонильной группы (C=O) субстрата в карбоксильную (COOH). В этом случае механизм действия карбоангидразы подобен действию другого цинксодержащего фермента — карбоксипептидазы (КОП).

Одна из наиболее изученных форм КОП имеет 307 аминокислотных остатков (содержание цинка 0,19%). Схему реакции превращения карбонильной группы субстрата в карбоксильную, катализируемой КОП, можно представить следующим образом:




Механизм действия КОП окончательно не выяснен, и возможны два варианта.

Механизм «цинк — карбоксил» предполагает, что субстрат вытесняет молекулу воды, координированную цинком. Затем карбонильная группа образует связь с ионом цинка. Другой механизм не предполагает образование связи через карбоксил фермента.

Цинк не входит в состав дипептидаз — ферментов, катализирующих гидролиз дипептидов — веществ, состоящих из двух аминокилсот.

Цинк образует бионеорганический комплекс с инсулином — гормоном, регулирующим содержание сахара в крови.

Потребность человека в цинке полностью удовлетворяется пищевыми продуктами: мясными, молочными, яйцами.

При недостатке цинка в растениях нарушаются белковый и углеводный обмен, тормозится синтез хлорофилла и витаминов. Дефицит цинка устраняется при использовании цинксодержащих удобрений.

Токсичность соединений IIБ-группы увеличивается от цинка к ртути.

Водорастворимые соединения оказывают раздражающее действие на кожу. При попадании внутрь организма вызывают отравление.

Токсичны и сами металлы. При вдыхании паров цинка (воздух цинковых производств) появляется «металлическая» лихорадка. Отравление парами ртути в средние века получило название «болезнь сумасшедшего шляпочника».

Содержание ртути в пищевых продуктах (в морских, как в Японии) приводит к «болезни миномата».

Токсичность ртути связана с агглютинацией (склеиванием, слипанием) эритроцитов, ингибированием ферментов.

Например, сулема $HgCl_2$ вызывает изменение размеров, осмотическую хрупкость и снижение деформируемости эритроцитов, которая необходима для их продвижения по капиллярам.

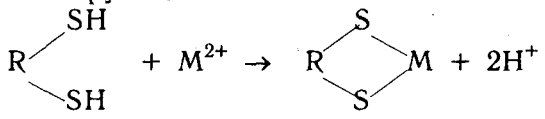
Токсичность кадмия связана с его сродством к нуклеиновым кислотам. В результате его присоединения к ДНК нарушается ее функционирование.

Хроническая интоксикация кадмием и ртутью может нарушить минерализацию костей. Это связано с близостью ионных радиусов $Cd^{2+}$(97пм), $Hg^{2+}$(110пм) и $Ca^{2+}$(99пм). Поэтому токсичные элементы могут замещать кальций. Это приводит к образованию апатита несовершенной структуры вследствие искажения параметров кристаллического компонента костной ткани. В результате снижается прочность костей.

Соединения Zn, Cd, Hg могут вызывать нарушение белкового обмена, что проявляется в выделении белков плазмы через почки (протеинурия).

Токсичное действие соединений группы IIБ на организм вызывается еще и тем, что ионы этих металлов вступают во взаимодействие с сульфгидрильными SH-группами белков, ферментов и аминокислот.

При взаимодействии ионов металлов с SH-группами образуются слабодиссоциирующие и, как правило, нерастворимые соединения. Поэтому блокирование сульфгидрильных групп приводит к подавлению активности ферментов и свертыванию белков. Ионы двухвалентных металлов блокируют одновременно две SH-группы:



В реакциях подобного типа ионы металлов выступают акцептором, а сера — донором электронов.

Наиболее выражено химическое сродство SH-группам у ртути. Очевидно, это связано с тем, что комплексообразующие свойства ртути выше и она образует более прочные связи с серой.

SH-группы входят в состав более 100 ферментов, активность которых может быть подавлена из-за блокирования этих групп. Поэтому очевидно, насколько важно знать механизм блокирования и методы лечения при отравлении организма металлами.

Известно, что токсические свойства элементов зависят от той химической формы, в какой они попадают в организм. Наиболее токсичны те формы, которые растворяются в липидах и легко проникают через мембрану в клетку.

В литературе описан случай массового отравления ртутью в Японии. Неорганические соединения ртути под действием ферментов микроорганизмов превращались в метилртуть:

$$Hg^{2+} + CH_3^- \rightarrow CH_3Hg^+$$

карбанион метилртуть

Метилртуть накапливалась в рыбе, а затем с пищей попадала в организм человека. Из-за того, что $CH_3Hg^+$ растворяется в липидах, она накапливается в организме, в том числе и в мозге. Постепенно концентрируясь, метилртуть вызывает необратимые разрушения в организме и смерть.

Использование соединений цинка и ртути в медицине основано на их вяжущем, прижигающем и антисептическом действии. В качестве глазных капель применяют 0,25%-ный водный раствор цинк сульфата $ZnSO_4$. В стоматологии цинк хлорид $ZnCl_2$ используют для прижигания папилом, для лечения воспаленных слизистых. Применяется также цинк оксид ZnO.

Ртуть(II) хлорид $HgCl_2$ (сулема) очень ядовита и ее водные растворы при больших разбавлениях (1:1000) применяются для дезинфекции. Для лечения кожных и венерических заболеваний применяют мази, содержащие ртуть(II) оксид HgO и ртуть(II) сульфид HgS. Ртуть(I) хлорид $Hg_2Cl_2$ (каломель) плохо растворяется в воде и поэтому мало ядовита. Эту соль применяют в ветеринарии как слабительное средство.

Ртуть при обычных условиях — жидкий металл, который способен растворять другие металлы. При этом образуются твердые сплавы — амальгамы. В стоматологии для пломбирования зубов издавна применяли амальгамы серебра и кадмия. Они химически инертны, легко размягчаются при нагревании и поэтому легко формуются.

Жидкая ртуть используется в ряде приборов, применяемых в медицине. Например, для измерения артериального давления, в медицинских термометрах.

Источники ультрафиолетового света — ртутно-кварцевые лампы медицинского назначения содержат газообразную ртуть (пары). При облучении светом этих ламп больничных помещений уничтожаются микроорганизмы, содержащиеся в воздухе. С помощью ультрафиолетовых лучей лечат различные кожные заболевания.

Таким образом, по характеру функционирования и воздействия на организм металлы IIБ-группы можно разделить на жизненнонеобходимый элемент Zn и токсичные примесные элементы Cd и Hg.

### 7.12. Семейство платины

| Период *n* | ГРУППА VIIIБ | | |
|---|---|---|---|
| 5 | $_{44}Ru$ | $_{45}Rh$ | $_{46}Pd$ |
| 6 | $_{76}Os$ | $_{77}Ir$ | $_{78}Pt$ |

В подгруппу платины входит шесть переходных металлов. По числу электронов на $4d3s$-орбиталях (Ru, Rh, Pd) и $5d6s$-орбиталях (Os, Ir, Pt) и по аналогии физико-химических свойств все элементы VIIIБ-группы делятся на три подгруппы: 1) Ru — Os; 2) Rh — Ir; 3) Pd — Pt. Атомный радиус у всех шести элементов изменяется в небольшом интервале: 134 пм (Ru) — 139 пм (Pt). Это обуславливает близость свойств всех шести металлов (см. табл. 7.6.).

В электрохимическом ряду все платиновые металлы стоят после водорода. По значениям электроотрицательности все элементы группы ближе к неметаллам, чем к металлам. По-

этому соединения этих металлов проявляют амфотерность, выраженную в разной степени. Гидроксиды не всех этих элементов растворяются и в кислоте и в щелочи. Тем не менее, элементы семейства платины образуют не только катионные, но и анионные комплексы. Устойчивые валентные состояния для элементов семейства платины следующие: Ru — IV, VI, VIII; Rh — III, IV; Pd — II, IV; Os — IV, VI; Ir — III, IV; Pt — II, IV.

Гидроксиды Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt в четырехвалентном состоянии существуют в форме $MO_2 \cdot nH_2O$, где $n = 2$ (для платины $n = 2, 3$). Содержание воды зависит от температуры.

$$PtO_2 \cdot 3H_2O \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} PtO_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow[-H_2O]{100\ ^\circ C} PtO_2 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{400\ ^\circ C} PtO + 0{,}5O_2$$

желтая коричневая

Гидроксиды Rh, Pd и P растворяются в кислотах и щелочах:

$$PtO_2 \cdot 3H_2O + 2NaOH \rightarrow Na_2[Pt(OH)_6] + H_2O$$
$$PtO_2 \cdot 3H_2O + 6HCl \rightarrow H_2[PtCl_6] + 5H_2O$$

В обычных условиях платиновые металлы не взаимодействуют с такими сильными окислителями, как $F_2$, $Cl_2$ и $O_2$. Низкая реакционная способность элементных веществ определяется большой энергией связи в кристаллической решетке. Та же причина определяет высокие температуры плавления и большие значения плотности (см. табл. 7.6.).

Только платина реагирует без нагревания с окисляющей смесью кислот

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 \rightleftharpoons 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

или с соляной кислотой в присутствии кислорода

$$Pt + 6HCl + O_2 \rightleftharpoons H_2[PtCl_6] + 2H_2O$$

Все металлы платинового семейства, кроме иридия, переходят в четырехвалентное состояние при сплавлении со щелочными окисляющими смесями. Например:

$$Ru + 2KOH + 3KNO_3 \xrightarrow[\text{реактив}]{t} K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

Иридий переходит в трехвалентную форму.

При нагревании платиновые металлы реагируют с NaCl или HCl в токе хлора, что приводит к образованию комплекса. Например:

$$Ir + 2NaCl + 2Cl_2 \xrightarrow{t} Na_2[IrCl_6]$$

Платина при нагревании может образовывать цианидный комплекс:

$$Pt + 6KCN + 4H_2O \xrightarrow{500\ ^\circ C} K_2[Pt(CN)_6] + 4KOH + 2H_2$$

Элементы платинового семейства образуют комплексные соединения с координационными числами 4 и 6. Наиболее изучены цианидные, галогенидные и аммиачные комплексы. Комплексные соединения могут быть катионные, анионные и нейтральные.

Катионный комплекс:

$$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3 \rightarrow [Pt(NH_3)_4Cl_2]$$

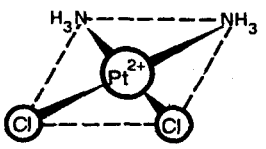
Нейтральный комплекс:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \rightleftarrows [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_4Cl$$

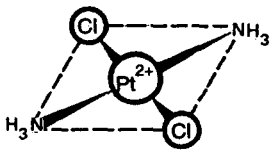
Катионно-анионный комплекс:

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2[PtCl_4] \rightarrow [Pt(NH_3)_4]\,[PtCl_4] + 2KCl$$

**Применение соединений платиновых элементов в медицине.** Многочисленные исследования показали, что *цис*-изомер дихлородиамминплатины(II) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ оказывает лечебное действие при раковых заболеваниях. Действие этого комплекса основано на том, что в нем происходит постепенное замещение хлорид-ионов хелатирующими лигандами. Такими лигандами являются аминокислотные остатки в белках. Координация идет за счет взаимодействия металла с атомами азота лиганда. После замещения хлорид-ионов создаются условия для замещения и групп $NH_3$. В результате платина образует четыре связи с новыми лигандами. Это свойство *цис*-дихлородиамминплатины приводит к образованию устойчивого комплекса с молекулой ДНК. Таким образом, это вещество ингибирует синтез ДНК. Интересно отметить, что *транс*-изомер дихлородиамминплатины(II) токсичен, но противопухолевым действием не обладает:

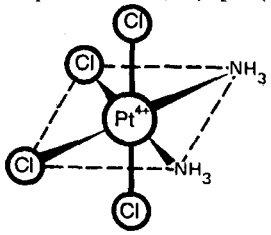



*цис*-дихлородиамминплатина(II)

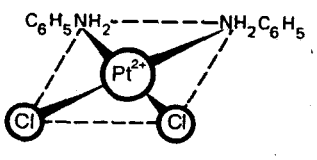



*транс*-дихлородиамминплатина(II)

Наряду с *цис*-дихлордиамминплатиной(II) противоопухолевой активностью обладают и другие комплексы, содержащие в качестве лигандов амины и хлорид-ионы. Например, *цис*-диамминтетрахлорплатина(IV) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ и *цис*-дианилиндихлорплатина(II) $[Pt(NH_2C_6H_5)_2Cl_2]$:




*цис*-диамминтетрахлорплатина (IV)



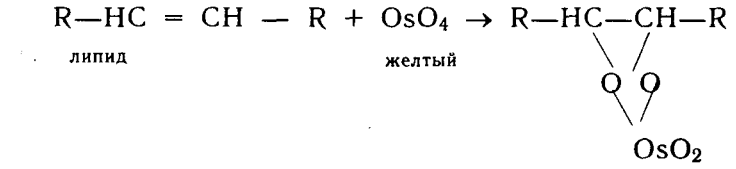

*цис*-дианилиндихлорплатина (II)

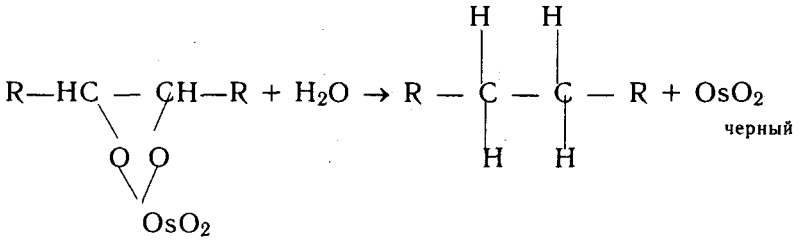
Сплавы Pt — Ir и Pt — Au применяются в ортопедической стоматологии, для изготовления шприцов; сплавы Pd — Au, Pd — Au — Pt, Pd — Pt — Ir — для изготовления хирургических инструментов, в ортопедической стоматологии используют сплавы Pd — Au или Pd — Ag, Cu, Ir. Вживляемые в сердце электроды для стимуляции изготовлены из сплава Pt — Ir; Ir — Pt — эталон массы (а раньше и длины). Для дезинфекции питьевой воды применяют $O_3$, его можно получить по реакции:

$$3O_2 \xrightarrow{Ir} 2O_3$$

где Ir — катализатор (порошкообразный иридий).

Осмий(VIII) оксид $OsO_4$ применяется как фиксатор ткани (липидный стабилизатор) для гистологических исследований в виде 1%-ного раствора в ацетоне. $OsO_4$ можно использовать и для электронно-микроскопического выявления ферментов. Механизм действия $OsO_4$ может быть представлен в следующем виде:




Восстановление может идти глубже и будет образовываться $Os_2O_3$ или OsO. Все эти соединения имеют темно-коричневый или черный цвет, т.е. обеспечивается эффект контрастирования участка клетки или ткани (образуются эфиры холестерина и триглицеридов)

Комплекс $[Ru(NH_3)_4(OH)Cl]Cl$ — рутениевый красный также применят для анатомических и гистологических исследований. Его раствор (1:5000) окрашивает в розово-красные тона пектин.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

**1.** Что лежит в основе классификации *d*-элементов на группы аналогов?

**2.** Какие особенности электронных структур определяют различие химических свойств *s*- и *p*-элементов?

**3.** Почему все *d*-элементы обладают металлическими свойствами?

**4.** Почему по-разному изменяются радиусы атомов элементов в группах А и Б?

**5.** Какие типы реакций определяют химическое «лицо» *d*-элементов? Ответ увяжите с электронными структурами *d*-элементов.

**6.** Какой из оксидов элементов группы VIБ $CrO_3 — MoO_3 — WO_3$ проявляет более сильные кислотные и окислительные свойства?

**7.** Какой из ионов в ряду $Cr^{2+} — Fe^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+}$ проявляет более сильные восстановительные свойства и почему?

**8.** Какой из ионов в ряду $MnO_4^- — TcO_4^- — ReO_4^-$ является более сильным окислителем и почему?

**9.** Какую роль выполняют *d*-элементы в живых организмах? Назовите *d*-элементы — металлы жизни.

**10.** Какую роль выполняют биокомплексы металлов в живых организмах?

**11.** Приведите примеры важнейших биокомплексов, в которых *d*-элементы выполняют роль комплексообразователей.

**12.** Какие типы реакций, проходящих в организме, катализируют металлоферменты?

**13.** Через атомы каких элементов, как правило, идет координация лигандов с металлами-комплексообразователями в биокомплексах?

### VIБ-группа

**14.** Почему увеличивается энергия ионизации от Cr к W?

**15.** О чем говорит увеличение электроотрицательности в группе Cr — Mo — W?

**16.** Почему для соединений хрома характерна переменная валентность?

**17.** Какие из перечисленных соединений $CrCl_2$, $CrCl_3$, $Cr(OH)_3$, $Cr_2O_3$, $CrO_3$, $K_2Cr_2O_7$ проявляют только восстановительные свойства или только окислительные, а какие амфотерные? Ответ увяжите с закономерностями изменения степеней окисления хрома.

**18.** Какое важнейшее химическое свойство дихроматов позволяет использовать их в аналитической, клинической и санитарно-гигиенической практике, а какие в фармацевтической промышленности?

**19.** Реакция, написанная ниже, дает представление о взаимодействии дихроматов с органическими веществами, выполняющих роль восстановителей:

$$H_2C_2O_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + CO_2 + H_2O$$

Составьте ионно-электронный баланс и допишите коэффициенты.

**20.** Чем вызвано токсичное действие хроматов и дихроматов на организм?

**21.** Какую роль выполняет молибден, входя в состав молибденсодержащих ферментов?

### VIIБ-группа

**22.** По какому признаку объединены марганец, технеций и рений в одну группу аналогов?

**23.** Как изменяются восстановительные и окислительные свойства от марганца к рению и почему? Какова связь этих свойств с электронными структурами атомов металлов?

**24.** Какое яркое химическое свойство проявляют перманганаты? Какие продукты восстановления дают перманганаты в зависимости от среды?

**25.** Почему калий перманганат в больших концентрациях является ядом для организма?

**26.** Каким свойством должно обладать вещество, которое используется как противоядие перманганату?

**27.** Перечислите основные ферменты, в состав которых входит марганец. Какую роль выполняют эти ферменты в организме?

**28.** На чем основано замещение иона $Mn^{2+}$ на $Mg^{2+}$ в биохимических процессах? Приведите пример.

**29.** Какую окраску растворам сообщают различные ионы марганца?

**30.** Какие координационные числа проявляет марганец в своих соединениях? Какому типу гибридизации они соответствуют? Приведите примеры и объясните связь этих свойств с электронными структурами.

### Группа VIIIБ. Семейство железа

**31.** В каких степенях окисления соединения железа, кобальта и никеля наиболее устойчивы?

**32.** Как проявляются окислительные и восстановительные свойства железа, кобальта и никеля в ряду $Fe^{3+} — Co^{3+} — Ni^{3+}$ и в ряду $Fe^{2+} — Co^{2+} — Ni^{2+}$?

**33.** Какие особенности электронных структур определяют высокие комплексообразующие свойства железа, кобальта и никеля?

**34.** С помощью каких реакций можно получить раствор железо (II) хлорида? Что происходит с раствором этой соли при хранении ее на воздухе? Напишите реакции.

Можно ли долго хранившийся раствор $FeCl_2$ использовать для получения лечебных препаратов двухвалентного железа?

**35.** Какие функции выполняют комплексы железа в организме?

**36.** Молярная масса гемоглобина человека равна 4500 г/моль. Рассчитайте массовую долю железа в гемоглобине, если исходить из того, что в одной молекуле гемоглобина содержится 4 атома железа.

**37.** В чем заключается физиологическая функция гемоглобина? Каков механизм «работы» гемоглобина?

**38.** Запишите реакции, которые происходят при появлении ржавчины. Почему никель и кобальт менее подвержены электрохимической коррозии? Какова связь этих свойств с электронными структурами?

**39.** В каких биохимических процессах участвуют никель и кобальт как микроэлементы живых организмов?

**40.** Изменяет ли степень окисления железа в молекуле гемоглобина в процессе присоединения и отдачи кислорода?

**41.** Рассчитайте молярную массу гемоглобина, исходя из того, что в одной молекуле гемоглобина содержится 4 атома железа и массовая доля его составляет 0,335 %.

**42.** Какие функции в организме выполняет витамин $B_{12}$? Назовите комплексообразователь в молекуле $B_{12}$. Что общего в структурах молекул гемоглобина и витамина $B_{12}$?

### VIIIБ-группа. Семейство платины

**43.** Почему платиновые металлы являются химически инертными?

**44.** Платиновые металлы в живых организмах содержатся в наименьшем количестве по сравнению с другими микроэлементами. Чем это можно объяснить?

**45.** На чем основано применение комплекса *цис*-изомера дихлордиамминплатины (II) при лечении раковых заболеваний?

**46.** Какое применение находят металлы из семейства платиновых?

### IБ-группа

**47.** *s*-Элементы группы IA и *d*-элементы группы IБ имеют на внешнем электронном слое по одному *s*-электрону. В чем заключается причина того, что элементы этих групп значительно отличаются по химическим свойствам?

**48.** Приведите примеры реакций, которые показывают уменьшение химической активности в группе $Cu — Ag — Au$.

**49.** Какую роль выполняет медь, входя в медьсодержащие белки и ферменты?

**50.** Какую функцию выполняет церулоплазмин в организме?

**51.** Какие соединения серебра применяют в лечебных целях? Каков механизм их действия?

**52.** Почему при отравлениях соединениями серебра используют NaCl?

**53.** Каков механизм токсичного действия растворимых солей меди, серебра и золота на организм?

**54.** Почему Zn, Cd и Hg не проявляют переменной валентности в своих соединениях?

**55.** Почему кадмий и ртуть имеют близкие орбитальные радиусы, хотя атом ртути имеет на 32 электрона больше, чем кадмий?

**56.** Запишите реакции, характеризующие амфотерные свойства цинка.

**57.** Запишите гидролиз солей $ZnCl_2$ и $CdCl_2$. Для какой из солей степень гидролиза выше и почему?

**58.** Напишите ступенчатую диссоциацию комплекса $K_2[HgI_4]$. Запишите в общем виде константу нестойкости для последней ступени диссоциации комплексного иона.

**59.** Что обусловливает высокую токсичность соединений Zn, Cd и Hg?

**60.** Назовите важнейшие ферменты, в состав которых входит цинк. Какую роль выполняет цинк, входя в состав ферментов?

**61.** Может ли цинк катализировать процессы, связанные с переносом электронов? Ответ мотивируйте.

**62.** На чем основано применение соединений цинка и ртути как препаратов наружного действия? Объясните лечебное действие на основе химических свойств этих соединений.

**63.** На чем основано применение комплексонов как лечебных препаратов при отравлении соединениями цинка, кадмия и ртути?

# Глава 8

## p-ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

**Изучив эту главу, вы должны научиться:**

характеризовать общие свойства p-элементов и зависимость химических свойств соединений p-элементов от свойств атомов;

применять знания по общей химии для характеристики элементов и их соединений, раскрытия химизма действия важных лекарственных препаратов, биологической роли p-элементов;

прогнозировать токсичность действия соединений p-элементов.

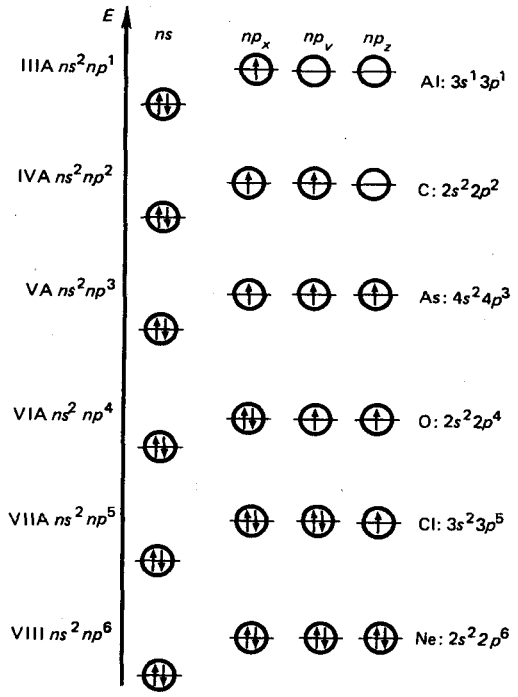
### 8.1. Общая характеристика p-элементов (p-блок)

| Период | Г Р У П П А | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *n* | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA |
| 2 | B ? | C | N | O | F ? | Ne |
| 3 | Al ? | Si ? | P | S | Cl | Ar |
| 4 | Ga | Ge ? | As | Se | Br | Kr |
| 5 | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 6 | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | $p^1$ | $p^2$ | $p^3$ | $p^4$ | $p^5$ | $p^6$ |

○ – незаменимые элементы □ – биогенные элементы

К *p*-блоку относят 30 элементов IIIA—VIIIA-групп периодической системы. *p*-Элементы входят во второй и третий малые периоды, а также в четвертый — шестой большие периоды. У элементов IIIA-группы появляется первый электрон на *p*-орбитали. В других группах IVA—VIIIA происходит последовательное заполнение *p*-подуровня до 6 электронов (отсюда название *p-элементы*).

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов *p*-блока (общая формула $ns^2np^a$, где $a = 1 \div 6$):




В периодах слева направо атомные $r_a$ и ионные $r_и$ радиусы *p*-элементов по мере увеличения заряда ядра уменьшаются, энергия ионизации $E_и$ и сродство к электрону $E_{ср}$ в целом возрастают, электроотрицательность увеличивается, окислительная активность $\varphi_{Ox/Red}$ элементных веществ и неметаллические свойства усиливаются (рис. 8.1).

В группах радиусы атомов и однотипных ионов, в общем, увеличиваются. Энергия ионизации при переходе от 2*p*-элементов к 6*p*-элементам уменьшается, так как по мере возрастания числа электронных оболочек усиливается экранирование заряда ядер

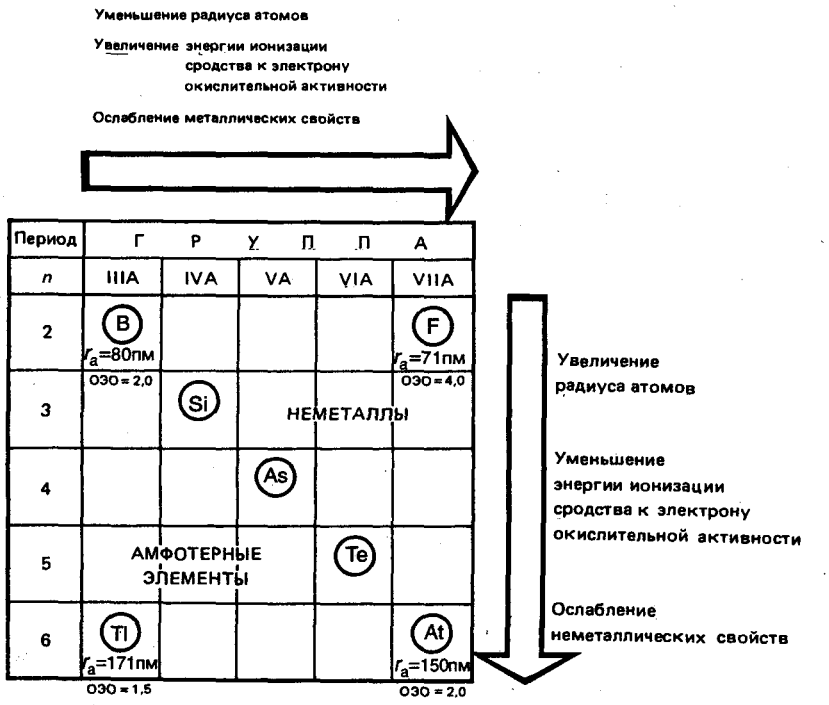



Рис. 8.1. Общие свойства *p*-элементов

электронами, предшествующими внешним электронам. С увеличением порядкового номера *p*-элемента в группе неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются (см. рис. 8.1).

На свойства *p*-элементов и их соединений оказывает влияние как появление новых подуровней на внешней электронной оболочке, так и заполнение подуровней внутренних электронных оболочек. *p*-Элементы второго периода — B, C, N, O, F — резко отличаются от элементов нижеследующих периодов. Так, начиная с *p*-элементов третьего периода, появляется низколежащий свободный *d*-подуровень, на который могут переходить электроны с *p*-подуровня при возбуждении атомов. Полностью заполненный 3*d*-подуровень у *p*-элементов четвертого периода — Ga, Ge, As, Se, Br—обусловливает отличие их свойств от элементов третьего периода. Максимальное заполнение 4*f*-подуровня в шестом периоде аналогично сказывается на различии свойств *p*-элементов шестого и пятого периода.

Вдоль периода у *p*-элементов падает способность к образованию положительно заряженных ионов с зарядом, отвечающим номеру группы. Наоборот, способность к образованию отрица-

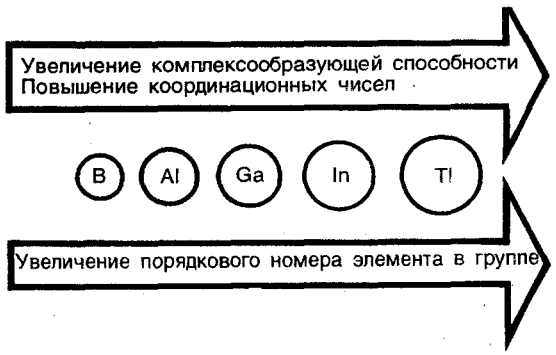
тельных ионов с зарядом, равным разности (8 — № группы), возрастает при движении вдоль периода.

*p*-Элементы образуют двухатомные молекулы $Э_2$, различающиеся по устойчивости. Наиболее устойчивы молекулы $Э_2$ элементов второго периода — $N_2$, $O_2$ и $F_2$. При переходе от IIIA- к IVA- и VA-группам устойчивость молекул возрастает, а затем при переходе к VIIIA-группе понижается. В группах при движении вниз прочность связи Э—Э уменьшается.

*p*-Элементы второго периода — азот, кислород и фтор — обладают ярко выраженной способностью участвовать в образовании водородных связей. Элементы третьего и последующих периодов эту способность теряют.

Сходство *p*-элементов второго периода с *p*-элементами последующих периодов заключается в основном только в строении внешних электронных оболочек и тех валентных состояний, которые возникают за счет неспаренных электронов в невозбужденных атомах. Бор, углерод и особенно азот сильно отличаются от остальных элементов своих групп (наличие *d*- и *f*-подуровней).

При переходе от *p*-элементов второго периода к *p*-элементам третьего и последующих периодов сохраняются все типы связей, характерные для элементов второго периода, и появляются новые типы химической связи. В этом направлении увеличивается склонность элементов образовывать комплексные соединения и повышаются координационные числа:




Так, если *p*-элементы второго периода имеют в соединениях координационные числа 2, 3, 4, то *p*-элементы последующих периодов могут иметь координационные числа 5, 6, 7, 8 и даже 12.

При переходе вниз по группе устойчивость максимальной положительной степени окисления у *p*-элементов уменьшается и возрастает устойчивость низших степеней окисления. Так, например, для углерода устойчивая степень окисления

+4, а для свинца +2, для алюминия +3, а для таллия +1.

Физические свойства простых веществ *p*-элементов сильно различаются. Одни вещества — кислород, азот (газы) — кипят и плавятся при очень низких температурах, другие — бор, углерод — при очень высоких. По группам и периодам физические свойства изменяются немонотонно, и не всегда характер изменений легко связать со строением электронных оболочек атомов, типом химической связи, координационным числом атома.

Таким образом, у *p*-элементов различия в свойствах соседних элементов как внутри группы, так и по периоду выражены значительно сильнее, чем у *s*-элементов.

Все *p*-элементы и в особенности *p*-элементы второго и третьего периодов (C, N, P, O, S, Si, Cl) образуют многочисленные соединения между собой и с *s*-, *d*- и *f*-элементами. *Большинство известных на Земле соединений — это соединения p-элементов.*

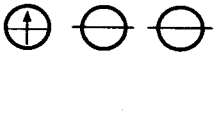
Таким образом, изучение *p*-элементов особенно важно для медиков, так как пять из них — C, N, P, O и S — являются *органогенами* и составляют основу живых систем, а ряд других — F, Cl, I — незаменимые микроэлементы.

## 8.2. Общая характеристика p-элементов IIIA-группы

| Период | Группа |
|---|---|
| *n* | IIIA |
| 2 | $_{5}$B ? |
| 3 | $_{13}$Al ? |
| 4 | $_{31}$Ga |
| 5 | $_{49}$In |
| 6 | $_{81}$Tl |

В IIIA-группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят бор, алюминий, галлий, индий и таллий.

В табл. 8.1 и 8.2 приведены некоторые свойства элементов IIIA-группы. Общая электронная формула валентной оболочки атомов элементов IIIA-группы




где $n$ — номер периода, к которому относится элемент Э.

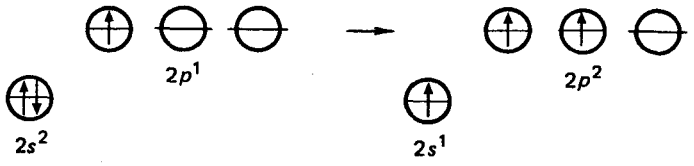
Атомы этих элементов имеют по три валентных электрона на $s$- и $p$-орбиталях внешнего энергетического уровня. В невозбужденном состоянии неспарен только $p$-электрон. Соответственно в соединениях эти элементы могут проявлять степень окисления $+1$. Однако, за исключением таллия, для элементов IIIA-группы более характерна степень окисления $+3$. Это обусловлено тем, что переход электронов с $s$- на $p$-подуровень требует не очень большой затраты энергии (возбужденное состояние). Затраты полностью компенсируются при образовании дополнительных химических связей. Так, у бора переход электрона с $2s$- на $2p$-подуровень требует затраты энергии $\Delta E \sim$ $\sim$ 530 кДж/моль:

Таблица 8.1. **Свойства атомов элементов IIIA-группы**

| Характеристика | $_5$B | $_{13}$Al | $_{31}$Ga | $_{49}$In | $_{81}$Tl |
|---|---|---|---|---|---|
| Валентные электроны | $2s^22p^1$ | $3s^23p^1$ | $4s^24p^1$ | $5s^25p^1$ | $6s^26p^1$ |
| Молярная масса, г/моль | 10,8 | 27,0 | 69,7 | 114,8 | 204,4 |
| Металлический радиус атома, пм | 91 | 143 | 139 | 166 | 171 |
| Условный кристаллический радиус иона $Э^{3+}$, пм | 23 | 51 | 62 | 81 | 95 |
| Энергия ионизации атома, кДж/моль ($Э^0 \rightarrow Э^+$) | 800 | 578 | 579 | 558 | 589 |
| Относительная электроотрицательность | 2,0 | 1,5 | 1,8 | 1,5 | 1,5 |
| Стандартная энтальпия атомизации, кДж/моль | 561 | 329 | 273 | 238 | 181 |

Таблица 8.2. **Свойства элементных веществ IIIA-группы**

| Характеристика | B | Al | Ga | In | Tl |
|---|---|---|---|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | 2,30 | 2,70 | 5,90 | 7,30 | 11,9 |
| Температура плавления, К | 2350 | 930 | 305 | 430 | 580 |
| Температура кипения, К | 3970 | 2790 | 2480 | 2320 | 2750 |
| Стандартный электродный потенциал ($Э^{3+} + 3e = Э^0$), В | — | —1,66 | —0,52 | —0,32 | —0,34 |
| Координационное число | 3, **4** | **6**, 4 | **6**, 4 | **6**, 4 | 4, **6**, **8** |




Для таллия степень окисления +3 менее характерна. С увеличением радиуса атома участие $s^2$-электронов в образовании связей уменьшается. Особенно инертна электронная пара $6s^2$ (Tl — $6s^26p^1$), поэтому таллий в соединениях обычно проявляет степень окисления +1.

В организме элементы IIIA-группы находятся в степени окисления +3.

Металлические свойства *p*-элементов IIIA-группы выражены значительно слабее, чем у соответствующих элементов IIA- и особенно IA-группы. У бора преобладают неметаллические свойства. Так, вода не действует на элементный бор.

В целом с ростом порядкового номера металлические свойства элементов IIIA-группы усиливаются. Однако различие в структуре предвнешних оболочек обусловливает немонотонное изменение металлических свойств элементов в этой группе. От бора к алюминию радиус атома значительно возрастает, и металлические свойства резко увеличиваются.

На свойствах Ga, In, Tl сказывается заполнение *d*-орбиталей. Так, от Al к Ga радиус атома (*d*-сжатие) уменьшается, а энергия ионизации увеличивается. При переходе от In к Tl происходит лишь незначительное увеличение радиуса атома (лантаноидное сжатие) и даже некоторое возрастание энергии ионизации. В результате таллий по своим свойствам резко отличается от свойств других элементов группы.

В отличие от бора элементные алюминий, галлий, индий и таллий представляют собой серебристо-белые мягкие металлы. Они легко растворяются в кислотах, а Al, Ga и In — в щелочах. Их оксиды $Э_2O_3$ и гидроксиды $Э(OH)_3$ амфотерны, за исключением таллия гидроксида $Tl(OH)_3$, обладающего только основными свойствами.

Наличие свободных *d*-орбиталей во внешней электронной оболочке у атомов Al, Ga, In, Tl сказывается на способности этих элементов проявлять более высокие координационные числа по сравнению с бором. Для бора характерно координационное число 4 ($sp^3$-гибридизация; образуется, например, анион $[B(OH)_4]^-$). Для Al, Ga, In, Tl кроме координационного числа 4 типично координационное число 6 ($sp^3d^2$-гибридизация; образуется, например, анион $[Al(OH)_6]^{3-}$).

Из соединений элементов IIIA-группы наибольший интерес в биологии и медицине представляют как обычные, так и комплексные кислородные соединения бора и алюминия.

**Химические свойства кислородных соединений бора.** Бор оксид $B_2O_3$ имеет кислотный характер. $B_2O_3$ растворяется в воде с образованием ортоборной кислоты:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3, \quad \Delta H^\circ = -10 \text{ кДж}$$

Ортоборная кислота $H_3BO_3$ — белое кристаллическое вещество, относится к очень слабым кислотам ($K_{a1} = 7{,}3 \cdot 10^{-10}$ моль/л).

В отличие от других кислот, ее протолитические свойства связаны не с отщеплением протонов, а с присоединением ионов $OH^-$:

$$H_3BO_3 + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+$$

Ортоборная кислота при нагревании легко теряет воду и превращается в метаборную кислоту $HBO_2$, затем в тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$ и, наконец, в оксид $B_2O_3$.

При нейтрализации $H_3BO_3$ щелочью образуются комплексные анионы, например:

$$H_3BO_3 + OH^- \rightleftarrows [B(OH)_4]^-$$

При избытке щелочи получаются полибораты, выделяющиеся из растворов в виде кристаллогидратов, например:

$$4H_3BO_3 + 2NaOH + 3H_2O = Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$$

Ортобораты даже щелочных металлов не образуются, так как кислота $H_3BO_3$ очень слабая и ее соли подвергаются гидролизу.

Ортоборную кислоту применяют в качестве антисептического средства. Высокая растворимость борной кислоты в липидах обеспечивает быстрое проникновение ее в клетки через липидные мембраны. В результате происходит свертывание белков (денатурация) цитоплазмы микроорганизмов и их гибель.

Как антисептик широко применяют и буру — кристаллогидрат натрия тетрабората $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Фармакологическое действие препарата обусловлено гидролизом соли с выделением борной кислоты:

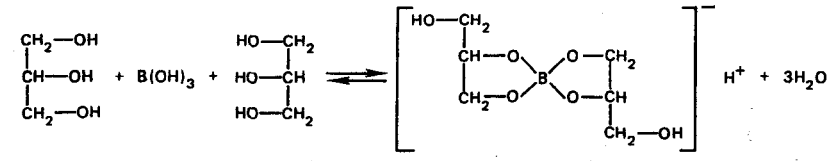
$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftarrows 4H_3BO_3 + 2NaOH$$

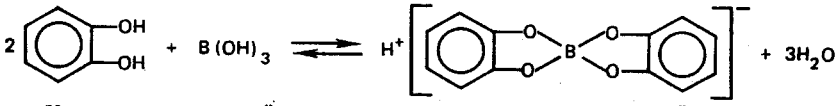
Образующиеся щелочь и кислота вызывают свертывание белков микробных клеток.

В зубопротезировании борную кислоту $H_3BO_3$ используют в качестве наполнителя формы при отливке стальных зубов.

В состав стоматологических паст, применяемых как клей-прослойка для зубных протезов, входит натрий метаборат $NaBO_2$ в смеси с алюминием гидроксидом $Al(OH)_3$.

В водном растворе с многоатомными спиртами и полифенолами борная кислота реагирует по схеме (биологически важная реакция):





**Химические свойства кислородных соединений алюминия.** Алюминий, в отличие от бора, является типичным амфотерным элементом. Металлические свойства выражены у алюминия гораздо сильнее, чем у бора. В большинстве соединений атомы алюминия находятся в состоянии $sp^3d^2$-гибридизации. Поэтому для алюминия наиболее характерно координационное число 6. Реже в соединениях атом алюминия находится в состоянии $sp^3$-гибридизации (координационное число 4).

Элементный алюминий — активный металл белого цвета. Имеет большое сродство к кислороду, поэтому на воздухе металл быстро покрывается защитной оксидной пленкой. Несмотря на отрицательное значение окислительно-восстановительного потенциала $\varphi^{\circ}_{Al^{3+}/Al^{\circ}} = -1{,}66$ В, алюминий, вследствие покрытия его поверхности прочной оксидной пленкой, не вытесняет водород из воды. После удаления защитной пленки алюминий энергично взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород:

$$2Al\ (т) + 6H_2O\ (ж) = 2Al(OH)_3\ (т) + 3H_2\ (г)$$

Являясь амфотерным, алюминий растворяется в кислотах — соляной, разбавленной серной, а также в щелочах, образуя соответствующие катионные и анионные комплексы:

$$2Al\ (т) + 6HCl\ (р) + 12H_2O\ (ж) = 2[Al(H_2O)_6]Cl_3\ (р) + 3H_2\ (г)$$

$$2Al\ (т) + 6NaOH\ (р) + 6H_2O\ (ж) = 2Na_3[Al(OH)_6]\ (р) + 3H_2\ (г)$$

В водном растворе, даже очень кислом, свободные ионы $Al^{3+}$ не существуют из-за гидратации.

Алюминий оксид — составная часть зубоврачебных цементов — «цемента для фиксации несъемных протезов», силикатного цемента «силицин», применяемого для пломбирования зубов, фиксации одиночных коронок, мостов. При употреблении напитков (например, «фанта») и пищи с повышенной кислотностью такие цементы довольно быстро разрушаются.

Алюминий гидроксид легко образуется при действии щелочей на растворы солей алюминия:

$$Al^{3+}\ (р) + 3OH^-\ (р) = Al(OH)_3\ (т)$$

Алюминий гидроксид растворяется как в кислотах, так и в щелочах, т. е. является типичным амфотерным соединением.

В щелочных растворах наряду с гексагидроксоалюминат-ионами присутствуют и другие ионы, например $[Al(OH)_5]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$.

Соли алюминия и кислородсодержащих кислот растворимы в воде. Исключение составляет алюминий фосфат $AlPO_4$. Образование малорастворимого фосфата играет важную роль в жизнедеятельности организмов. Усвоение фосфора организмом уменьшается в присутствии катионов $Al^{3+}$ вследствие образования в кишечнике малорастворимого алюминий фосфата. Это обстоятельство необходимо учитывать при назначении препаратов алюминия, например средства против повышенной кислотности желудка $Al(OH)_3$.

В желудке алюминий гидроксид образует гель, который нейтрализует оксоний-ионы желудочного сока:

$$Al(OH)_3 + 3H_3O^+ = Al^{3+} + 6H_2O$$

Перешедшие в раствор ионы алюминия в кишечнике переходят в малорастворимую форму — алюминий фосфат:

$$Al^{3+}\ (р) + PO_4^{3-}\ (р) = AlPO_4\ (т)$$

Вследствие сильного гидролиза многие соли алюминия не удается выделить из водных растворов (например, сульфид, карбонат, цианид и др.):

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\ (т) + 3H_2S\ (г)$$

Из кристаллогидратов солей алюминия в медицинской практике находят применение калий-алюминий сульфат (квасцы алюмокалиевые) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и жженые квасцы $KAl(SO_4)_2$, которые получают нагреванием алюмокалиевых квасцов при температуре не выше 433 К. Эти препараты обладают вяжущим действием.

Фармакологическое действие солей алюминия основано на том, что ионы $Al^{3+}$ образуют с белками (протеинами Pr) комплексы, выпадающие в виде гелей:

$$Al^{3+} + Pr \rightarrow AlPr$$

Это приводит к гибели микробных клеток и снижает воспалительную реакцию.

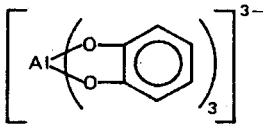
Квасцы применяют для полосканий, промываний и примочек при воспалительных заболеваниях слизистых оболочек и кожи. Кроме того, этот препарат применяют как кровоостанавливающее средство при порезах (свертывающее действие).

Жженые квасцы используют в виде присыпок как вяжущее и высушивающее средство при потливости ног. Осушающее действие связано с тем, что жженые квасцы медленно поглощают воду:

$$KAl(SO_4)_2 + xH_2O = KAl(SO_4)_2 \cdot xH_2O$$

Вяжущим действием обладает и жидкость Бурова — 8 %-ный раствор алюминия ацетата $Al(CH_3COO)_3$.

В живых организмах с биолигандами (оксикислотами, полифенолами, углеводами, липидами) алюминий образует хелатные комплексные соединения. Как правило, связи с органическими лигандами он образует через атомы кислорода. Например, при взаимодействии $Al^{3+}$ с полифенолами получаются комплексные соединения следующего состава:



В стоматологической практике находят широкое применение соединения алюминия, например белая глина (каолин) $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. Каолин входит в состав цементов, которые используют как временный пломбировочный материал, а также для штамповки коронок.

**Химические свойства кислородных соединений галлия, индия, таллия**. Аналогично алюминию для Ga, In и Tl наиболее характерно координационное число 6. Как и для алюминия, при растворении гидроксидов и оксидов этих элементов в кислотах образуются аквакомплексы состава $[Э(H_2O)_6]^{3+}$, а при растворении в щелочах — гидроксокомплексы состава $M[Э(OH)_4]$ или $M_3[Э(OH)_6]$. Оксиды и гидроксиды Ga (III), In (III) и Tl (III) являются амфотерными соединениями.

Таллий в соединениях проявляет степень окисления +1. Ион $Tl^+$ имеет радиус и строение валентной оболочки, близкие ионам $K^+$, $Ag^+$. Вследствие этого химические и токсические свойства соединений Tl (I) похожи на свойства соединений серебра.

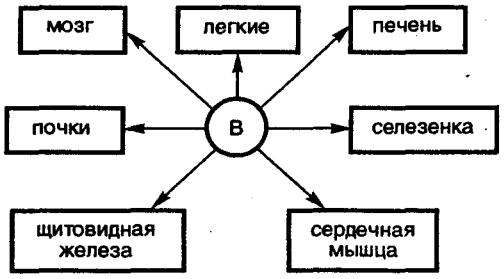
Таллий оксид и гидроксид обладают ярко выраженными основными свойствами. Соли таллия (I) либо не гидролизуются, либо при гидролизе образуют щелочную среду.

Соединения галлия, индия и, в особенности, таллия ядовиты.

## 8.3. Биологическая роль *p*-элементов IIIA-группы. Применение их соединений в медицине

**Бор**. Бор относится к примесным микроэлементам, его массовая доля в организме человека составляет $10^{-5}$ %. Бор концентрируется главным образом в легких (0,34 мг), щитовидной железе (0,30 мг), селезенке (0,26 мг), печени, мозге (0,22 мг), почках, сердечной мышце (0,21 мг). Биологическое действие бора еще недостаточно изучено. Известно, что бор входит

в состав зубов и костей, очевидно, в виде труднорастворимых солей борной кислоты с катионами металлов:

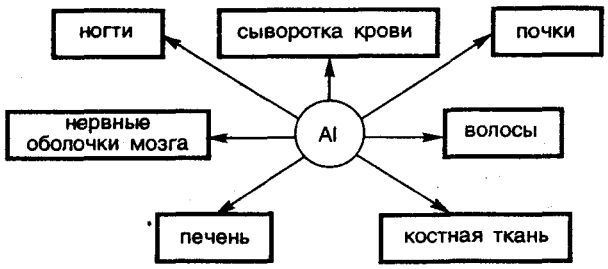



Избыток бора вреден для организма человека. Имеются данные, что большой избыток бора угнетает амилазы, протеиназы, уменьшает активность адреналина. Предполагается, что снижение активности адреналина, являющегося производным полифенола, связано с его взаимодействием с ортоборной кислотой.

Давно известно, что бор необходим высшим растениям, однако данные о его биологической роли противоречивы.

Исследования, проведенные в последние годы, показали, что бор является необходимым элементом для некоторых животных. Установлено, что бор участвует в углеродно-фосфатном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений (углеводами, ферментами, витаминами, гормонами). Вместе с тем употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора нарушает в организме обмен углеводов и белков, что приводит к возникновению эндемических кишечных заболеваний — энтеритов.

**Алюминий**. По содержанию в организме человека ($10^{-5}$ %) алюминий относится к примесным микроэлементам. Алюминий концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека:




Суточное потребление алюминия человеком составляет 47 мг. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной

тканей, на регенерацию костных тканей, влияет на обмен фосфора.

Алюминий оказывает воздействие на ферментативные процессы. В большинстве случаев катион $Al^{3+}$ замещает ионы $Э^{2+}$ — активаторы ферментов Е, например ионы $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$:

$$Э^{2+}E + Al^{3+} \rightleftarrows Э^{2+} + Al^{3+}E$$

Такая взаимозамещаемость возможна вследствие сходства ряда свойств ионов $Al^{3+}$ и $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$. Например, ионы $Al^{3+}$ и $Mg^{2+}$ имеют близкие радиусы ($\Delta r_{Al^{3+}-Mg^{2+}} = 23$ пм), одинаковые координационные числа — 6. Ионы $Al^{3+}$ и $Ca^{2+}$ имеют близкие энергии ионизации ($\Delta E_и = 12{,}2$ кДж/моль), одинаковые координационные числа — 6.

Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина, так как благодаря довольно высокой комплексообразующей способности алюминий блокирует активные центры ферментов, участвующих в кроветворении. Имеются данные, что алюминий может катализировать реакцию трансаминирования (перенос $NH_2$-группы).

**Галлий**. Галлий — примесный микроэлемент (содержание в организме человека $10^{-6}$—$10^{-5}$ %). Биологическая роль галлия в живых организмах почти не выяснена.

**Индий**. В настоящее время биологическое действие индия неизвестно. Не имеется достоверных сведений о его наличии в живых организмах. Учитывая близость атомного строения и физико-химических свойств индия и галлия, можно прогнозировать сходство их биологического действия. Очевидно, индий, как и алюминий, попадая в организм, должен накапливаться в костной и других тканях в виде малорастворимого фосфата.

Соединения индия в медицине не применяют.

**Таллий**. Таллий относится к весьма токсичным элементам. Ион $Tl^+$ склонен, подобно $Ag^+$, образовать прочные соединения с серосодержащими лигандами:

$$Tl^+ + R—SH \rightarrow R—S—Tl + H^+$$

Вследствие этого он очень токсичен, так как подавляет активность ферментов, содержащих тиогруппы —SH. Даже весьма незначительные количества соединений $Tl^+$ при попадании в организм вызывают выпадение волос.

Вследствие близости радиусов $K^+$ и $Tl^+$ ($\Delta r = 11$ пм) они обладают сходными свойствами и способны замещать друг друга в ферментах. Ионы $Tl^+$ и $K^+$ являются синергистами. Этим объясняется тот факт, что ферменты пируваткиназа и диолдегидратаза активируются не только ионами $K^+$, но и ионами $Tl^+$ (ион $Tl^+$ замещает ион $K^+$ в каталитическом центре ферментов). Синергизм таллия и калия проявляется и в том, что, подобно ионам $K^+$, ионы $Tl^+$ накапливаются в эритроцитах.

В качестве противоядия при отравлении ионами $Tl^+$

используют серосодержащий лиганд — аминокислоту цистин $HS—CH_2CH(NH_2)COOH$.

В заключение необходимо отметить, что биологическая роль *p*-элементов IIIA-группы изучена недостаточно. В настоящее время известно, что бор и галлий взаимодействуют в растениях с ингибиторами их развития полифенолами, уменьшая токсичность последних. Установлена также несомненная роль алюминия в построении эпителиальной и соединительной тканей, а кроме того, его участие в ферментативных процессах как в качестве активатора, так и в качестве ингибитора. Свойством ингибировать многие серосодержащие ферменты обладает ион $Tl^+$.

Биологическая активность *p*-элементов IIIA-группы связана главным образом с их способностью к образованию комплексных соединений с кислородсодержащими лигандами и нерастворимых фосфатов.

## 8.4. Общая характеристика *p*-элементов IVA-группы

| Период | Группа |
|---|---|
| *n* | IVA |
| 2 | $_6$C |
| 3 | $_{14}$Si ? |
| 4 | $_{32}$Ge ? |
| 5 | $_{50}$Sn |
| 6 | $_{82}$Pb |

IVA-группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева составляют углерод, кремний, германий, олово, свинец. Общая электронная формула валентной оболочки атомов элементов IVA-группы:

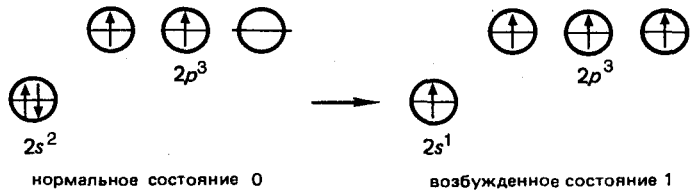


$ns^2\ np^2$ Э 

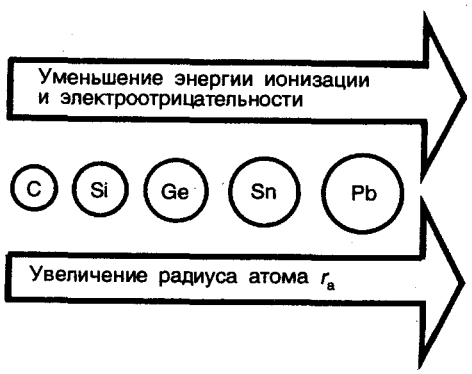
Атомы этих элементов имеют по четыре валентных электрона на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. В невозбужденном состоянии не спарены два *p*-электрона. Следователь-

но, в соединениях эти элементы могут проявлять степень окисления +2. Но в возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня приобретают конфигурацию $ns^1np^3$, и все 4 электрона оказываются неспаренными.

Например, для углерода переход с *s*-подуровня на *p*-подуровень можно представить следующим образом:




В соответствии с электронным строением возбужденного состояния элементы IVA-группы могут проявлять в соединениях степень окисления +4. Радиусы атомов элементов IVA-группы закономерно возрастают с увеличением порядкового номера. В этом же направлении закономерно снижается энергия ионизации и электроотрицательность (табл. 8.3 и 8.4):




При переходе в группе C — Si — Ge — Sn — Pb уменьшается роль неподеленной электронной пары на внешнем *s*-подуровне при образовании химических связей. Поэтому если для углерода, кремния и германия наиболее характерна степень окисления +4, то для свинца +2.

В живом организме углерод, кремний и германий находятся в степени окисления +4, для олова и свинца характерна степень окисления +2.

В соответствии с возрастанием размеров атомов и падением энергии ионизации $E_и$ (см. табл. 8.3) при переходе от углерода

Таблица 8.3. **Свойства атомов элементов IVA-группы**

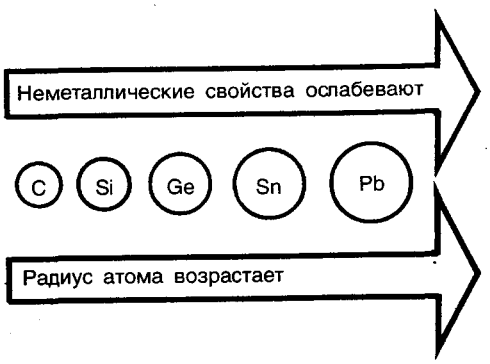
| Характеристика | $_{6}C$ | $_{14}Si$ | $_{32}Ge$ | $_{50}Sn$ | $_{82}Pb$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Валентные электроны | $2s^2 2p^2$ | $3s^2 3p^2$ | $4s^2 4p^2$ | $5s^2 5p^2$ | $6s^2 6p^2$ |
| Молярная масса, г/моль | 12,0 | 28,1 | 72,6 | 118,7 | 207,2 |
| Ковалентный радиус атома, пм | 77 | 118 | 122 | 158* | 175* |
| Условный кристаллический радиус иона $Э^{4+}$, пм | 15 | 38 | 54 | 71 | 81 |
| Энергия ионизации атома $Э^0 \rightarrow Э^+$, кДж/моль | 1086 | 787 | 762 | 709 | 716 |
| Относительная электроотрицательность | 2,5 | 1,9 | 2,01 | 1,7 | 1,6 |

* Металлический радиус атома.

Таблица 8.4. **Свойства элементных веществ IVA-группы**

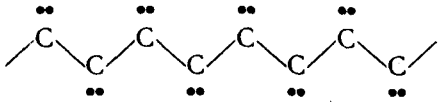
| Характеристика | C | Si | Ge | Sn | Pb |
|---|---|---|---|---|---|
| Плотность, г/см³ | 3,52 (алмаз) 2,26 (графит) | 2,42 (крист.) | 5,32 | 7,30 (белое) 5,85 (серое) | 11,34 |
| Температура плавления, К | 4023 (графит) | 1688 | 1210 | 505 | 600 |
| Температура кипения, К | — | 3523 | 3123 | 2893 | 2028 |
| Стандартный электродный потенциал ($Э^{2+} + 2e^- = Э^0$), В | — | — | +0,25 | −0,14 | −0,13 |
| Координационное число | 4, 3, 2 | 4, 6 | 6, 4 | 6, 4 | 6, 4 |

к свинцу неметаллические свойства ослабевают, так как снижается способность присоединять электроны и увеличивается легкость их отдачи. Действительно, первые два члена группы: углерод и кремний — типичные неметаллы, германий, олово и свинец — амфотерные элементы с ярко выраженными металлическими свойствами у последнего:



Усиление металлических признаков в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb проявляется и в химических свойствах простых веществ. В обычных условиях элементы C, Si, Ge и Sn устойчивы по отношению к воздуху и воде. Свинец же окисляется на воздухе. В электрохимическом ряду напряжений металлов Ge ($\varphi^{\circ}_{Ge^{2+}/Ge^{\circ}} = +0{,}25$ В) располагается после водорода, а Sn и Pb ($\varphi^{\circ}_{Sn^{2+}/Sn^{\circ}} = -0{,}14$ В и $\varphi^{\circ}_{Pb^{2+}/Pb^{\circ}} = -0{,}13$ В) непосредственно перед водородом. Поэтому германий не реагирует с кислотами типа HCl и разбавленной $H_2SO_4$.

Электронное строение и размер атома, среднее значение электроотрицательности (ОЭО = 2,5) объясняют прочность связи C—C и склонность атомов углерода к образованию длинных гомоцепей:



Благодаря промежуточному значению электроотрицательности углерод образует малополярные связи с жизненноважными элементами — водородом, кислородом, азотом, серой и др.

Молекулы, содержащие C—C-связи, могут иметь линейное, разветвленное и циклическое строение. Различные органические молекулы, содержащие связанные между собой атомы углерода с разнообразными заместителями, образуют громадное число биомолекул.

**Химические свойства кислородных соединений углерода и кремния.** Среди неорганических соединений углерода, кремния и их аналогов для медиков и биологов наибольший интерес представляют кислородные соединения этих элементов.

Углерод (IV) и кремний (IV) оксиды $ЭO_2$ являются кислотными, и соответствующие им гидроксиды $H_2ЭO_3$ — слабыми кислотами. Соответствующие оксиды и гидроксиды остальных элементов IVA-группы амфотерны.

Углерод диоксид $CO_2$ постоянно образуется в тканях организма в процессе обмена веществ и играет важную роль в регуляции дыхания и кровообращения. Углерод диоксид является физиологическим стимулятором дыхательного центра. Большие концентрации $CO_2$ (свыше 10 %) вызывают сильный ацидоз — снижение pH крови, бурную одышку и паралич дыхательного центра.

Углерод диоксид растворяется в воде (0,03 моль/л при 298 K). При этом в растворе образуется угольная кислота:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Равновесие смещено влево, поэтому большая часть углерода диоксида находится в виде гидрата $CO_2 \cdot H_2O$, а не $H_2CO_3$.

Угольная кислота $H_2CO_3$ существует только в растворе. Относится к слабым кислотам: $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

Как двухосновная кислота, $H_2CO_3$ образует средние и кислые соли: первые называются *карбонатами*: $Na_2CO_3$, $CaCO_3$ — натрий и кальций карбонаты; вторые — *водородкарбонатами*: $NaHCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$ — натрий и кальций водородкарбонаты. Все водородкарбонаты хорошо растворимы в воде; из средних солей растворимы карбонаты щелочных металлов и аммония.

Растворы солей угольной кислоты вследствие гидролиза имеют щелочную реакцию (pH > 7), например:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$
$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Водородкарбонатная буферная система ($H_2CO_3 — HCO_3^-$) служит главной буферной системой плазмы крови, обеспечивающей поддержание кислотно-основного гомеостаза, постоянного значения pH крови порядка 7,4.

Так как при гидролизе карбонатов и водородкарбонатов получается щелочная среда, эти соединения применяют в медицинской практике в качестве антацидных (нейтрализующих кислоты) средств при повышенной кислотности желудочного сока. К ним относятся натрий водородкарбонат $NaHCO_3$ и кальций карбонат $CaCO_3$:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

В силикатный цемент, содержащий $SiO_2$, добавляется жидкость, которая представляет собой водный раствор ортофосфорной кислоты $H_3PO_4$, частично нейтрализованный цинком оксидом ZnO и алюминием гидроксидом $Al(OH)_3$. Процесс «схватывания» силикат-цемента начинается с разложения порошка ортофосфорной кислотой с образованием коллоидных растворов алюминий фосфата и кремниевых кислот переменного состава $xSiO_2 \cdot yH_2O$:

$$Al_2O_3 + 2H_3PO_4 = 2AlPO_4 + 3H_2O$$
$$xSiO_2 + yH_3O^+ = xSiO_2 \cdot yH_2O + yH^+$$

В процессе приготовления пломб в результате перемешивания происходят химические реакции с образованием фосфатов металлов, например

$$3CaO + 2H_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$$

В воде хорошо растворимы силикаты только щелочных металлов. При действии минеральных кислот на растворы силикатов получают кремниевые кислоты, например метакремниевую $H_2SiO_3$ и ортокремниевую $H_4SiO_4$.

Кремниевые кислоты слабее угольной, они выпадают в осадок при действии $CO_2$ на растворы силикатов. Силикаты сильно гидролизуются. Это является одной из причин разрушения силикатов в природе.

При сплавлении различных смесей силикатов друг с другом или с кремнием диоксидом получаются прозрачные аморфные материалы, называемые стеклами.

Состав стекла может изменяться в широких пределах и зависит от условий получения.

Кварцевое стекло (почти чистый кремнезем) переносит резкие изменения температуры, почти не задерживает ультрафиолетовые лучи. Такое стекло используют для приготовления ртутно-дуговых ламп, которые широко применяют в физиотерапии, а также стерилизации операционных.

Фарфоровые массы, применяемые в ортопедической стоматологии, состоят из кварца $SiO_2$ (15—35 %) и алюмосиликатов: полевого шпата $Э_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, где Э — K, Na или Ca (60—75 %), и каолина $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (3—10 %). Соотношение компонентов может меняться в зависимости от назначения фарфоровой массы.

Полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ — основной материал для получения стоматологических фарфоровых масс. При плавлении он превращается в вязкую массу. Чем больше полевого шпата, тем прозрачнее фарфоровая масса после отжига. При отжиге фарфоровых масс полевой шпат, как более легкоплавкий, понижает температуру плавления смеси.

Каолин (белая глина) — необходимая часть стоматологического фарфора. Добавка каолина уменьшает текучесть фарфоровой массы.

Кварц, входящий в состав стоматологического фарфора, упрочняет керамическое изделие, придает ему большую твердость и химическую стойкость.

**Углерод моноксид** CO. Из соединений элементов IVA-группы, в которых они проявляют степень окисления +2, интерес для медиков и биологов представляет углерод (II) оксид CO. Это соединение ядовито и чрезвычайно опасно, потому что не имеет запаха.

Углерод (II) оксид — угарный газ — продукт неполного окисления углерода. Как это ни парадоксально, одним из источников CO является сам человек, организм которого производит и выделяет во внешнюю среду (с выдыхаемым воздухом) за сутки около 10 мл CO. Это так называемый эндогенный углерод (II) оксид, который образуется в процессах кроветворения.

Проникая с воздухом в легкие, углерод (II) оксид быстро проходит через альвеолярно-капиллярную мембрану, растворяется в плазме крови, диффундирует в эритроциты и вступает в обратимое химическое взаимодействие как с окисленным $HbO_2$, так и с восстановленным гемоглобином Hb:

$$HbO_2 + CO \rightleftarrows HbCO + O_2$$
$$Hb + CO \rightleftarrows HbCO$$

Образующийся карбонилгемоглобин HbCO не способен

присоединять к себе кислород. Вследствие этого становится невозможным перенос кислорода от легких к тканям.

Высокое химическое сродство углерода (II) оксида CO к двухвалентному железу является основной причиной взаимодействия CO с гемоглобином. Можно полагать, что и другие бионеорганические соединения, содержащие ионы $Fe^{2+}$, должны реагировать с этим ядом.

Так как реакция взаимодействия оксигемоглобина с угарным газом обратима, то повышение в дыхательной среде парциального давления $O_2$ будет ускорять диссоциацию карбонилгемоглобина и выделение CO из организма (равновесие смещается влево по принципу Ле Шателье):

$$HbO_2 + CO \rightleftharpoons HbCO + O_2$$

В настоящее время имеются лечебные препараты, которые используют в качестве антидотов при отравлении организма углеродом (II) оксидом. Например, введение восстановленного железа резко ускоряет удаление CO из организма в виде, очевидно, карбонила железа. Действие этого препарата основано на способности CO выступать в качестве лиганда в различных комплексах.

**Химические свойства соединений олова и свинца.** Олово (II) и свинец (II), оксиды SnO и PbO амфотерны, так же как и соответствующие им гидроксиды $Sn(OH)_2$ и $Pb(OH)_2$.

Соли $Pb^{2+}$ — ацетат, нитрат — хорошо растворимы в воде, малорастворимы хлорид и фторид, практически нерастворимы сульфат, карбонат, хромат, сульфид. Все соединения свинца (II), в особенности растворимые, ядовиты.

Биологическая активность свинца определяется его способностью проникать в организм и накапливаться в нем.

Свинец и его соединения относятся к ядам, действующим преимущественно на нервно-сосудистую систему и непосредственно на кровь. Химизм токсического действия свинца весьма сложен. Ионы $Pb^{2+}$ являются сильными комплексообразователями по сравнению с катионами остальных *p*-элементов IVA-группы. Они образуют прочные комплексы с биолигандами.

Ионы $Pb^{2+}$ способны взаимодействовать и блокировать сульфгидрильные группы SH белков, в молекулах ферментов, участвующих в синтезе порфиринов, регулирующих синтез гема и других биомолекул:

$$R-SH + Pb^{2+} + HS-R \rightarrow R-S-Pb-S-R + 2H^+$$

Часто ионы $Pb^{2+}$ вытесняют естественные ионы $M^{2+}$, ингибируя металлоферменты $EM^{2+}$:

$$EM^{2+} + Pb^{2+} \rightarrow EPb^{2+} + M^{2+}$$

Вступая в реакции с цитоплазмой микробных клеток и тканей, ионы свинца образуют гелеобразные альбуминаты. В небольших дозах соли свинца оказывают вяжущее действие, вызывая

гелефикацию белков. Образование гелей затрудняет проникновение микробов внутрь клеток и снижает воспалительную реакцию. На этом основано действие свинцовых примочек.

По мере увеличения концентрации ионов $Pb^{2+}$ образование альбуминатов приобретает необратимый характер, накапливаются альбуминаты белков R—COOH поверхностных тканей:

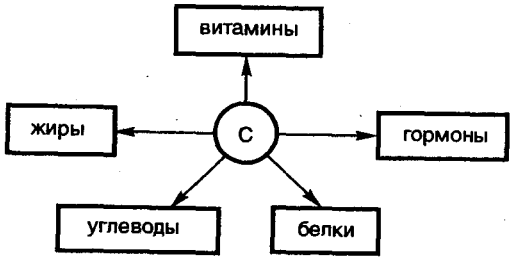
$$Pb^{2+} + 2R—COOH = Pb(R—COO)_2 + 2H^+$$

Поэтому препараты свинца (II) оказывают преимущественно вяжущее действие на ткани. Их назначают исключительно для наружного применения, поскольку, всасываясь в желудочно-кишечном тракте или дыхательных путях, они проявляют высокую токсичность.

Неорганические соединения олова (II) не очень ядовиты в противоположность органическим соединениям олова.

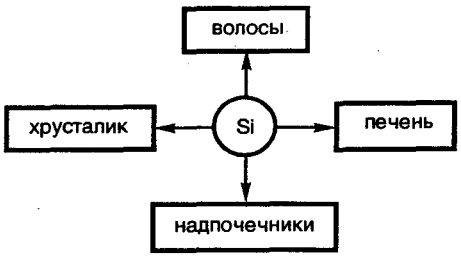
## 8.5. Биологическая роль p-элементов IVA-группы. Применение их соединений в медицине

**Углерод**. По содержанию в организме человека (21,15 %) (см. табл. 5.3) углерод относится к макроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов:



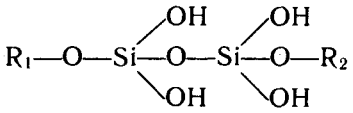

С биологической точки зрения углерод является органогеном номер 1.

**Кремний**. По содержанию в организме человека ($10^{-3}$ %) кремний относится к примесным микроэлементам. Больше всего кремния в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике. Так как природный кремний диоксид плохо растворим в воде, то в организм человека он попадает не столько через пищеварительный тракт, сколько воздушным путем через легкие в виде пылеобразного $SiO_2$:




С нарушением обмена кремния связывают возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

Недавно было установлено, что кремний содержится в коже, хрящах, связках млекопитающих и входит в состав мукополисахаридов, где прочно связан эфирными связями, возникающими при взаимодействии ортокремниевой кислоты с гидроксильными группами углеводов:



В отличие от углерода в составе биомолекул кремний связан только с атомами кислорода (связь Si—O), так как энергия этой связи существенно выше энергии связей Si—H, Si—C, Si—S и т. д.

В медицинской практике применяют кремний (IV) карбид SiC — карборунд для шлифовки пломб и пластмассовых протезов. Кремний диоксид $SiO_2$ входит в состав силикатных цементов.

Необходимо отметить, что пыль, состоящая из частиц угля, кремния диоксида $SiO_2$, алюминия, при систематическом воздействии на легкие вызывает заболевание — пневмокониозы. При действии угольной пыли — это антракоз — профессиональное заболевание шахтеров. При вдыхании пыли, содержащей $SiO_2$, возникает силикоз, при действии алюминиевой пыли — алюминоз.

Механизм развития пневмокониозов во многом неясен. Предполагается, что при длительном контакте силикатных песчинок с биологическими жидкостями образуется гелеобразная поликремниевая кислота, отложение которой в клетках ведет к их гибели.

**Германий**. По содержанию в организме человека ($10^{-5}$—$10^{-6}$ %) германий относится к микроэлементам. Биологическая роль окончательно не выяснена. Соединения германия усиливают процессы кроветворения в костном мозге. Известно также, что соединения германия малотоксичны.

**Олово**. По содержанию в организме человека ($10^{-4}$ %) олово относится к микроэлементам. Сведения о биологической роли противоречивы.

Олово попадает в организм человека с кислыми продуктами, консервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова. В кислой среде олово растворяется и в форме соли поступает в кровь, проявляя токсическое действие

$$Sn + 2HA \rightarrow SnA_2 + H_2$$

Однако в опытах на крысах установлено, что олово в малых количествах стимулирующе действует на рост крыс. Это дает основание предполагать его необходимость и для человека. Безусловно, выяснение биологической роли этого микроэлемента требует дополнительного изучения.

В медицинской практике находят применение различные материалы, в частности пломбировочные, содержащие олово. Так, олово входит в состав серебряной амальгамы (28 %) для изготовления пломб.

Применение олова фторида как средства против кариеса зубов основано на превращении гидроксилапатита в $Sn_2PO_4(OH)$ (образуется при низкой концентрации $SnF_2$) или в $Sn_3(PO_4)F_3$ (образуется при высокой концентрации $SnF_2$):

$$Ca_5(PO_4)_3OH + 2SnF_2 = Sn_2PO_4(OH) + 2CaF_2 + Ca_3(PO_4)_2$$

$$2Ca_5(PO_4)_3OH + 6SnF_2 =$$
$$= 2Sn_3(PO_4)F_3 + 2Ca_3(PO_4)_2 + 3CaF_2 + Ca(OH)_2$$

**Свинец**. Свинец и его соединения, особенно органические, весьма токсичны. Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Многие факторы говорят в пользу денатурационного механизма. Установлено, что свинец — один из элементов, присутствие которых в продуктах питания влияет на развитие кариеса.

Существуют многочисленные доказательства постепенного накопления свинца в растениях и тканях животных и человека в результате повседневного загрязнения окружающей среды свинцом. С пищей, водой, атмосферным воздухом человек ежесуточно поглощает до 100 мкг свинца. Свинец депонируется в основном в скелете (до 90 %) в форме труднорастворимого фосфата:

$$3Pb^{2+}\ (р) + 2PO_4^{3-}\ (р) = Pb_3(PO_4)_2\ (т)\downarrow$$

Массовая доля свинца в организме человека $10^{-6}$ %. Безопасным для человека считают суточное поступление 0,2—2 мг свинца.

В медицинской практике нашли применение как наружные вяжущие антисептические средства: свинец ацетат $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (примочки) и свинец (II) оксид PbO (входит в состав пластыря свинцового простого).

*p*-Элементы IVA-группы резко различаются как по содержанию в организме человека, так и по биологической роли. Макроэлемент углерод играет основополагающую роль в жизнедеятельности организмов; микроэлемент кремний, вероятно, является жизненно необходимым; микроэлемент германий, возможно, выполняет некоторую физиологическую роль в организме, в то время как олово и в особенности свинец токсичны и являются примесными элементами. Следует отметить закономерность:

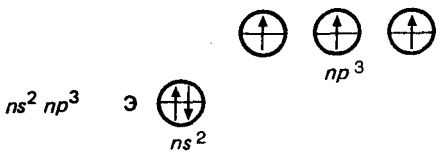
**токсичность соединений элементов IVA-группы с ростом атомной массы элемента возрастает.**

## 8.6. Общая характеристика *p*-элементов VA-группы

| Период | Группа |
|---|---|
| *n* | VA |
| 2 | $_{7}$N |
| 3 | $_{15}$P |
| 4 | $_{33}$As |
| 5 | $_{51}$Sb |
| 6 | $_{83}$Bi |

В VA-группу периодической системы Д. И. Менделеева входят азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут.

В табл. 8.5 и 8.6 приведены некоторые свойства *p*-элементов VA-группы. Электронная формула валентной оболочки атомов элементов VA-группы:




Атомы этих элементов имеют по пять валентных электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. Из них в невозбужденном состоянии атома неспарены три *p*-электрона.

При возбуждении атомов происходит распаривание *s*-электронов и переход одного из них на *d*-подуровень (за исключением атома азота, внешние электроны которого не имеют низколежащего *d*-подуровня). Например, у атома фосфора в возбужден-

Таблица 8.5. **Свойства атомов элементов VA-группы**

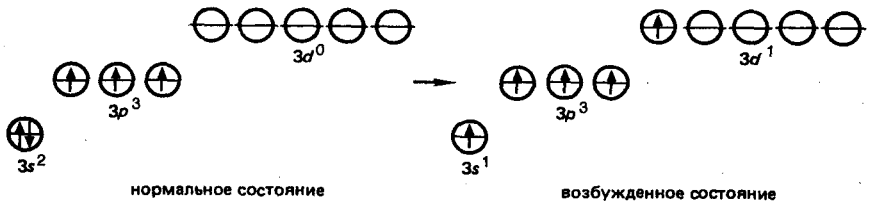
| Характеристика | $_{7}$N | $_{15}$P | $_{33}$As | $_{51}$Sb | $_{83}$Bi |
|---|---|---|---|---|---|
| Валентные электроны | $2s^2 2p^3$ | $3s^2 3p^3$ | $4s^2 4p^3$ | $5s^2 5p^3$ | $6s^2 6p^3$ |
| Молярная масса, г/моль | 14,0 | 31,0 | 74,9 | 121,8 | 209,0 |
| Ковалентный радиус атома, пм | 71 | 130 | 148 | 161 | 182 |
| Условный кристаллический радиус иона $Э^{5+}$, пм | 15 | 35 | 47 | 62 | 74 |
| Условный кристаллический радиус иона $Э^{3-}$, пм | 148 | 186 | 192 | 208 | 213 |
| Энергия ионизации атома, кДж/моль ($Э^0 \rightarrow Э^+$) | 1402 | 1011 | 947 | 834 | 703 |
| Относительная электроотрицательность | 3,1 | 2,2 | 2,1 | 1,8 | 1,7 |

Таблица 8.6. **Свойства элементных веществ VA-группы**

| Характеристика | N | P | As | Sb | Bi |
|---|---|---|---|---|---|
| Температура плавления, К | 63 | 317* | субл.** | 904 | 544 |
| Температура кипения, К | 77 | 548 | субл.** | 1914 | 1833 |
| Стандартный электродный потенциал ($Э^{3+} + 3e^- = Э^0$), В | — | — | +0,30 | +0,21 | +0,32 |
| Координационное число | 4 | 4, 5, 6 | 4, 5, 6 | 4, 5, 6 | 4, 5, 6 |

* Белый фосфор.
** Субл. — сублимируется, испаряется без перехода в жидкое состояние (при 885 К).

ном состоянии электроны внешнего энергетического уровня приобретают конфигурацию $3s^1 3p^3 3d^1$:




Соответственно, атомы элементов этой группы способны образовывать три и максимально пять ковалентных связей. Исключение составляет атом азота, который не может образовывать больше четырех ковалентных связей (три за счет неспаренных *p*-электронов и одну по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов на 2*s*-подуровне).

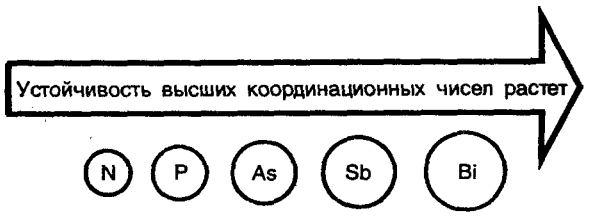
В соединениях элементы этой группы проявляют степени окисления +1, +2, +3, +4, +5, −3. Для азота наиболее характерны степени окисления +3, +5, −3, а также +2 и +4.

Для фосфора наиболее характерна степень окисления +5, реже имеет он в соединениях степени окисления +3 и —3. Степени окисления мышьяка, сурьмы и висмута равны +3, +5 и —3. Вследствие особой устойчивости электронной конфигурации $6s^2$ для висмута более характерна степень окисления +3.

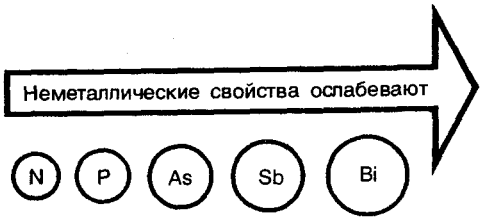
В организме человека азот находится в биомолекулах: аминах, амидах, аминокислотах в степени окисления —3, фосфор — в виде солей и сложных эфиров ортофосфорной кислоты и полифосфорных кислот в степени окисления +5.

Как и в других группах *p*-элементов с ростом порядкового номера все большую роль в образовании химических связей у элементов VA-группы начинают играть *d*- (и даже *f*-) орбитали, поэтому значения устойчивых координационных чисел в ряду N—P—As—Sb—Bi возрастают. Так, если для азота максимальное координационное число равно 4 ($sp^3$-гибридизация в ионе аммония $NH_4^+$), то для фосфора наряду с координационным числом 4 ($sp^3$-гибридизация) характерны и координационные числа 5 ($sp^3d$-гибридизация) и 6 ($sp^3d^2$-гибридизация).

Для мышьяка, сурьмы и висмута более характерны координационные числа 5 и 6:

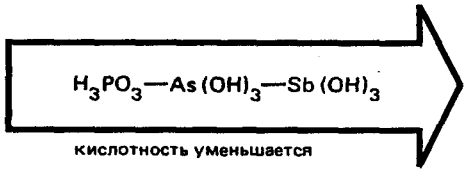



С увеличением радиусов атомов от азота к висмуту закономерно уменьшается энергия ионизации и относительная электроотрицательность. Этим обсуловлено ослабление неметаллических свойств в ряду N—P—As—Sb—Bi. Азот и фосфор — типичные неметаллы. Мышьяк амфотерен, хотя неметаллические свойства сильнее выражены, чем металлические. Сурьма амфотерна, неметаллические и металлические свойства выражены примерно одинаково. Для висмута характерно преобладание металлических свойств:




В кислородных соединениях все элементы VA-группы проявляют степени окисления +3 и +5 (для азота характерны,

кроме того, степени окисления +1, +2, +4). Оксиды азота $N_2O_3$ и фосфора $P_2O_3$ являются кислотными и им соответствуют кислоты — азотистая $HNO_2$ и фосфористая $H_3PO_3$. Оксиды мышьяка $As_2O_3$ и сурьмы $Sb_2O_3$ проявляют амфотерные свойства, причем у мышьяка (III) оксида преобладают кислотные свойства. Соответствующие им гидроксиды $As(OH)_3$ и $Sb(OH)_3$ амфотерны; у первого преобладают кислотные свойства, у второго — основные:




Висмута (III) оксид $Bi_2O_3$ и соответствующий ему гидроксид $Bi(OH)_3$ проявляют основные свойства.

Оксиды типа $Э_2O_5$ элементов VA-группы и соответствующие им гидроксиды $НЭO_3$ или $H_3ЭO_4$ проявляют кислотные свойства.

В гидридах типа $ЭH_3$ элементы этой группы проявляют степени окисления —3. Это газообразные водородные соединения. В водных растворах они не отщепляют водород-ионов и поэтому не проявляют кислотных свойств, как, например, гидриды $H_2S$, HCl VIA- и VIIA-групп. Последнее связано с тем, что вследствие меньшей электроотрицательности по сравнению с *p*-элементами VIA- и VIIA-групп их связь с водородом менее полярна.

**Химические свойства соединений азота**. Азот — основной компонент воздуха, где его объемная доля равна 78,2 % и массовая доля 76 %. Неорганические соединения азота встречаются в природе в незначительных количествах. Массовая доля азота в земной коре (включая гидросферу и атмосферу) составляет 0,04 %.

Азот все время извлекается из почвы растениями. В результате этого почва истощается и становится менее плодородной.

В связи с необходимостью вносить в почву азотные удобрения уже в начале XX в. были предприняты усилия по использованию атмосферного азота для получения азотистых соединений, так называемая *азотфиксация*.

В настоящее время синтез аммиака из водорода и азота — основной способ связывания атмосферного азота. Однако такой способ азотфиксации очень энергоемок и, следовательно, дорог. Поэтому в последнее время многие ученые заняты исследованиями по связыванию атмосферного азота с помощью различных комплексных соединений.

Элементный азот исключительно инертен вследствие большой прочности его двухатомных молекул $N_2$. Энергия диссоциации $N_2$ очень велика: 940 кДж/моль. Это обусловлено наличием

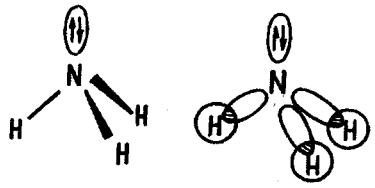
тройной связи между атомами азота: N≡N. Поэтому при обычной температуре азот реагирует только с литием, при повышенных — с некоторыми металлами: магнием, кальцием, образуя нитриды, при очень высоких непосредственно соединяется с водородом и кислородом.

Из соединений азота, в которых он проявляет степень окисления —3, наибольший интерес для медиков и биологов представляет аммиак и его производные — соли аммония и аминокислоты.

**Аммиак**. Аммиак $NH_3$ в организме человека является одним из продуктов метаболизма аминокислот и белков, поступивших с пищей или присутствующих в самой клетке в качестве запасных веществ.

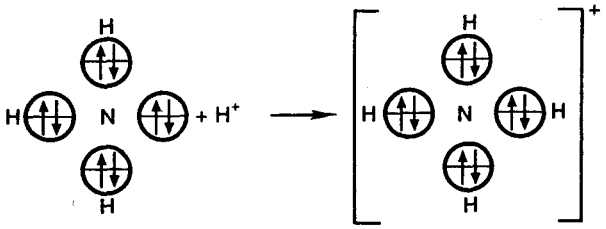
Аммиак — бесцветный газ с резким запахом; очень хорошо растворим в воде: в 1 объеме $H_2O$ при 293 К растворяется около 700 объемов аммиака (растворимость 31 моль/л). В концентрированном водном растворе массовая доля аммиака составляет 25 %. В медицинской практике применяют 10 %-ный раствор аммиака (нашатырный спирт) для вывода из обморочного состояния. При вдыхании аммиак оказывает возбуждающее влияние на дыхательный центр. При больших дозах наступает удушье.

В молекуле аммиака атом азота находится в состоянии $sp^3$-гибридизации:




Присутствие на одной из гибридных орбиталей неподеленной пары электронов определяет способность атома азота в аммиаке к образованию связей с другими атомами или ионами по донорно-акцепторному механизму. Этим объясняется характерное свойство аммиака вступать в реакции присоединения с водой, кислотами, катионами металлов.

Наиболее простой является реакция аммиака с протонами. Аммиак, присоединяя протон, образует ион аммония $NH_4^+$:



В этой реакции аммиак служит акцептором протонов и с точки зрения протонной теории проявляет свойства основания ($K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ моль/л). В результате связывания протонов понижается их концентрация в растворе, поэтому аммиак, реагируя с кислотами, нейтрализует их. При этом образуются соли аммония, например

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$

Из солей аммония в медицинской практике в качестве мочегонного средства применяют аммоний хлорид $NH_4Cl$. В крови в результате гидролиза аммония хлорида по катиону повышается кислотность:

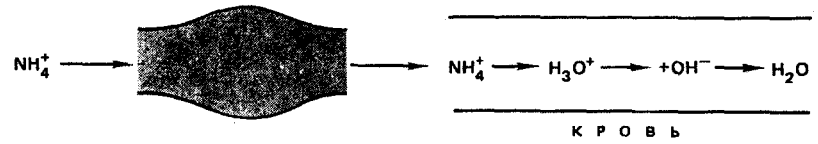
$$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$$

Кроме того, протоны образуются в результате превращения аммоний-иона в мочевину:

$$2NH_4^+ + CO_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 + 2H_3O^+$$

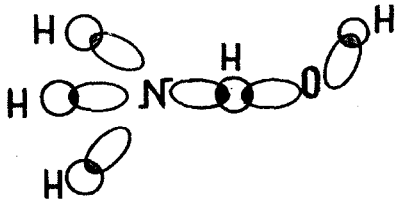
Для нейтрализации избытка ионов $H_3O^+$ почки мобилизуют и выделяют в мочу ионы натрия, с которыми одновременно выделяется соответствующее количество воды.

Вместе с тем аммоний хлорид может быть эффективным средством против защелачивания крови (коррекция алкалоза). Образующиеся при введении $NH_4^+$ протоны $H_3O^+$ нейтрализуют $OH^-$-ионы:




Электронодонорные свойства аммиака и его производных проявляются в их способности образовывать комплексные соединения с ионами металлов. Наиболее прочны комплексы с ионами переходных металлов, предоставляющих, в соответствии с методом валентных связей, свои вакантные *d*-орбитали для неподеленных пар электронов азота. К числу таких соединений относятся, например, комплексы $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (см. раздел «Комплексные соединения»).

Вода при взаимодействии с аммиаком передает протон на атом азота:



Таким образом, щелочные свойства аммиака являются результатом донорно-акцепторного взаимодействия азота аммиака с протоном воды. Это обратимая реакция. При охлаждении равновесие сдвигается вправо (экзотермический процесс), а при нагревании — влево (выделяется аммиак, на что указывает усиление запаха).

Константа основности, характеризующая равновесие реакции взаимодействия аммиака с водой при 298 К, равна:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \quad (pK_b = 4{,}75).$$

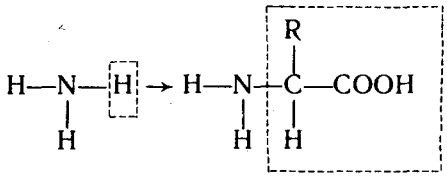
Относительно низкое значение константы основности свидетельствует, что в водных растворах аммиака концентрация гидроксид-ионов незначительна. Аммиак в водном растворе главным образом находится в виде гидрата $NH_3 \cdot H_2O$. Экспериментально доказано отсутствие недиссоциированных молекул $NH_4OH$ в растворе. Однако в полном соответствии с протолитической теорией водный раствор аммиака обладает щелочными свойствами.

Поскольку азот в аммиаке имеет низшую степень окисления —3, в окислительно-восстановительных реакциях $NH_3$ может быть только восстановителем. В кислороде и хлоре аммиак горит:

$$\overset{-3}{4NH_3} + 3O_2 = 2N_2^0 + 6H_2O, \quad \Delta H^\circ = -1266 \text{ кДж/моль}$$

$$\overset{-3}{2NH_3} + 3Cl_2 = N_2^0 + 6HCl, \quad \Delta H^\circ = -426 \text{ кДж/моль}$$

Известно, что аминокислоты — биоорганические вещества, играющие роль строительных блоков для образования белков — основы жизни. Их можно рассматривать как производные аммиака, в котором один из атомов водорода замещен остатком карбоновой кислоты:




**Превращение производных аммиака в организме.** Аминогруппа $—NH_2$ входит в состав различных биолигандов, играющих важную роль в процессах жизнедеятельности: аминокислот, нуклеотидов, нуклеиновых кислот и т. д. В процессах распада этих веществ в организме образуется аммиак.

Причина токсического действия аммиака на мозг до конца не выяснена. В крови при pH 7,4 аммиак почти полностью находится в виде ионов аммония. Из уравнения Гендерсона —

Гассельбаха следует, что доля молекул $NH_3$ при этом значении pH составляет всего около 1 % от общего числа молекул аммиака, поступивших в кровь:

$$7{,}4 = 9{,}25 + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]},$$

где 9,25 — $pK_a$ ($NH_4^+$), отсюда $[NH_3]/[NH_4^+] = 0{,}013$.

Ионы аммония, несмотря на то, что они в крови находятся в большом избытке, не могут проникать через клеточные мембраны, в то время как нейтральные молекулы $NH_3$ легко проходят через эти мембраны и могут воздействовать на мозг.

**Кислородные соединения азота**. Азот образует с кислородом ряд оксидов. Все они могут быть получены из азотной кислоты и ее солей.

*Азот (I) оксид* $N_2O$ — несолеобразующий. В настоящее время азот (I) оксид в смеси с кислородом используют для наркоза.

При малых концентрациях $N_2O$ вызывает чувство опьянения (отсюда название веселящий газ). Вдыхание чистого $N_2O$ быстро вызывает наркотическое состояние и удушье. Механизм действия неизвестен.

*Азот (II) оксид* NO также является несолеобразующим. Для NO характерна окислительно-восстановительная двойственность. Азот (II) оксид легко окисляется кислородом воздуха до азот (IV) оксида:

$$\overset{+2}{2NO} + O_2 = \overset{+4}{2NO_2}; \quad \Delta G^\circ = -70{,}5 \text{ кДж/моль}$$

Однако он восстанавливается водородом до элементного азота:

$$\overset{+2}{2NO} + 2H_2 = N_2^0 + 2H_2O; \quad \Delta G^\circ = -630 \text{ кДж/моль}$$

*Азот (IV) оксид* $NO_2$ — бурый газ, обладающий характерным запахом, раздражает дыхательные пути. При температурах ниже 25 К этот оксид полностью переходит в димер $N_2O_4$ — бесцветное кристаллическое вещество. В интервале температур от 25 до 413 К имеет место равновесие:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2; \quad \Delta G^\circ = 4{,}8 \text{ кДж/моль}$$

Азот (IV) оксид — очень сильный окислитель. Многие вещества горят в нем, отнимая кислород, например:

$$\overset{+4}{NO_2} + SO_2 = SO_3 + \overset{+2}{NO}; \quad \Delta H^\circ = -42 \text{ кДж/моль}$$

При растворении в воде $NO_2$ образует азотную и азотистую кислоты:

$$2NO_2 \text{ (г)} + H_2O \text{ (ж)} = HNO_3 \text{ (р)} + HNO_2 \text{ (р)}$$

Соответственно при взаимодействии с щелочами образуются соли — нитраты и нитриты:

$$\overset{+4}{2NO_2} + 2KOH = \overset{+5}{KNO_3} + \overset{+3}{KNO_2} + H_2O$$

*Азот (III) оксиду* $N_2O_3$ соответствует *азотистая кислота* $HNO_2$. Это слабая кислота ($K_a = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л) существует только в разбавленных водных растворах. При нагревании или концентрировании раствора азотистая кислота разлагается:

$$2\overset{+3}{H}NO_2 = \overset{+2}{N}O + \overset{+4}{N}O_2 + H_2O$$

Соли азотистой кислоты — *нитриты* — более устойчивы и при обычных температурах не разлагаются.

Поскольку степень окисления азота в нитритах промежуточная (+3), они могут вести себя и как окислители, и как восстановители:

$$2\underset{\text{окислитель}}{\overset{+3}{N}aNO_2} + 2KI + 2H_2SO_4 =$$

$$= I_2 + 2\overset{+2}{N}O + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 5\underset{\text{восстановитель}}{\overset{+3}{N}aNO_2} + 3H_2SO_4 =$$

$$= 2MnSO_4 + 5\overset{+5}{N}aNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Гидроксидом, соответствующим *азот (V) оксиду* $N_2O_5$, является *азотная кислота* $HNO_3$ — одно из важнейших неорганических соединений азота. Широко используется в химическом производстве.

$HNO_3$ — сильная кислота, в разбавленных водных растворах полностью диссоциирует на ионы:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Азотная кислота, в особенности концентрированная, — очень сильный окислитель. Из металлов с ней не реагируют лишь Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta. Многие металлы Al, Fe, Co, Ni и Cr — она пассивирует (очевидно, в результате образования малорастворимой оксидной пленки).

При окислении металлов азотной кислотой обычно получается смесь продуктов ее восстановления, чаще всего преобладают NO и $NO_2$. Состав продуктов зависит от природы металла, температуры и концентрации кислоты. Например, активные металлы (Zn, Ca) могут восстанавливать $HNO_3$ до $NH_4NO_3$.

Некоторые неметаллы (S, P, C) также окисляются азотной кислотой, например

$$S + 6\overset{+5}{H}NO_3\ (\text{конц}) = 6\overset{+4}{N}O_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$$

Соли азотной кислоты — *нитраты*. Все нитраты хорошо растворимы в воде. Водные растворы нитратов не обладают окислительными свойствами, но их расплавы — сильные окислители.

При производстве азотной кислоты и некоторых других веществ образуются нитрозные газы, представляющие собой смесь оксидов азота: NO, $NO_2$, $N_2O_3$, $N_2O_4$. При контакте этих газов с влажной поверхностью легких образуются азотистая и азотная кислоты, поражающие легкие, что приводит к отеку и сложным расстройствам. При отравлении нитрозными газами в крови, кроме того, образуются нитраты и нитриты.

Нитриты до последнего времени добавляли в качестве консервантов в колбасу, сосиски и другие мясные продукты. Хотя консерванты добавляют в очень незначительных количествах, существует мнение, что они опасны для человека. Одна из причин ядовитых свойств азотистой кислоты или нитритов в том, что они являются дезаминирующими агентами, способствуют окислению аминогрупп нуклеиновых оснований. Особенно сильное действие оказывает азотистая кислота, образующаяся из органических предшественников, например нитрозаминов, а также из нитросоединений. При этом изменяется структура нуклеиновых оснований ДНК и их способность к образованию водородных связей, т. е. происходят повреждения в ДНК.

Токсическое действие нитритов проявляется и в том, что под их воздействием гемоглобин превращается в метгемоглобин, который не способен связывать и переносить кислород:

$$\underset{\text{связывает кислород}}{HbFe^{2+}} + NO_2^- \rightarrow \underset{\text{не связывает кислород}}{HbFe^{3+}} + NO$$

Таким образом, попадая в кровь, нитриты вызывают кислородную недостаточность.

Аналогично действуют неорганические нитраты.

Вместе с тем в очень незначительных количествах некоторые неорганические нитриты (соединения типа R—O—N=O) и органические нитраты (R—O—$NO_2$) улучшают коронарное кровообращение и применяются для профилактики при ишемической болезни сердца и снятия приступов стенокардии.

Представителями лекарственных нитритов и нитратов являются натрий нитрит $NaNO_2$ и нитроглицерин (органическое соединение).

Однако в настоящее время $NaNO_2$ почти не используют, так как он может вызвать осложнения из-за метгемоглобиновой гипоксии в организме.

**Химические свойства соединений фосфора**. В природе фосфор встречается только в формах, содержащих фосфат-анион $PO_4^{3-}$. Это обусловлено тем, что для фосфора характерно образование прочных связей с кислородом. В табл. 8.7 приведены экспериментальные данные, из которых следует, что энергии связей P—H и P—C гораздо ниже энергии связи P—O. Это свойство фосфора отличает его от азота, для которого, наоборот, энергии связей N—H и N—C значительно выше энергии связи N—O.

В природе фосфор встречается в виде минералов — фосфорита $Ca_3(PO_4)_2$ и апатитов с общей формулой $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaX_2$,

Таблица 8.7. **Характеристика связей азота и фосфора**

| Связь | Энергия, $E_c$, кДж/моль | Связь | Энергия $E_c$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| N—H | 389 | P—H | 322 |
| H—O | 230 | P—O | 360 |
| N—C | 334 | P—C | 272 |

где X = F, Cl, OH. Массовая доля фосфора в земной коре составляет 0,04 %.

Фосфор существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Наиболее изучены белый и красный фосфор.

Белый фосфор очень токсичен. Это обусловлено его хорошей растворимостью в жирах и, следовательно, способностью проникать через мембраны клеток, а также высокой реакционной активностью. Смертельная доза фосфора для взрослого человека составляет приблизительно 0,1 г. Остальные аллотропные модификации фосфора вследствие их нерастворимости не токсичны.

Как уже отмечалось, для фосфора наиболее характерно образование связей с кислородом в неорганических и биоорганических соединениях. Поэтому для медиков и биологов наибольший интерес представляют свойства кислородных соединений фосфора.

*Фосфор (III) оксид* $P_2O_3$ образуется при медленном окислении белого фосфора кислородом:

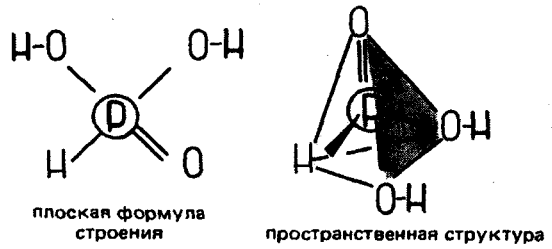
$$P_4\ (т) + 3O_2\ (г) = 2P_2O_3\ (т)$$

Обычная форма $P_2O_3$ имеет кристаллическую решетку, образованную молекулами $P_4O_6$. Кристаллическая структура $P_4O_6$ или $(P_2O_3)_2$ определяется тетраэдрическим расположением четырех атомов фосфора в $P_4O_6$ (рис. 8.2).

При действии холодной воды на $P_2O_3$ образуется фосфористая кислота $H_3PO_3$:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

Молекула $H_3PO_3$ имеет тетраэдрическое строение ($sp^3$-гибридизация атома P):




плоская формула строения — пространственная структура

Только два атома водорода из трех в $H_3PO_3$ связаны с фосфором через кислород и обладают кислотными свойствами. Действительно, $H_3PO_3$ является двухосновной кислотой ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Поэтому ее соли — фосфиты — бывают одно- или чаще двузамещенными, например $NaH_2PO_3$, $Ag_2HPO_3$ $K_2HPO_3$.

Большинство солей фосфористой кислоты — фосфитов, кроме фосфитов IA-группы, плохо растворимы в воде.

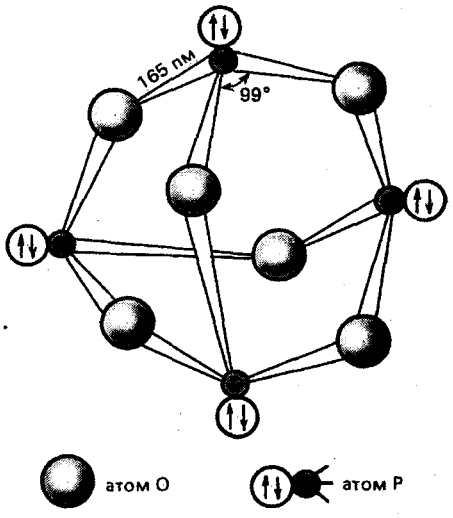



Рис. 8.2. Строение молекулы фосфора(III) оксида $P_4O_6$:
атомы фосфора имеют неподеленную электронную пару

*Фосфор* (V) *оксид* $P_2O_5$ — наиболее стабильный оксид фосфора. В газообразном состоянии фосфор (V) оксид имеет состав $P_4O_{10}$. Молекулы $P_4O_{10}$ состоят из четырех тетраэдров $PO_4$, каждый из которых связан с тремя соседними через общие атомы кислорода (рис. 8.3). $P_2O_5$ образуется при горении фосфора на воздухе или в кислороде. Этот оксид жадно поглощает воду, поэтому его используют в качестве дегидратирующего средства для осушения газов и органических растворителей:

$$P_2O_5 + xH_2O \rightarrow P_2O_5 \cdot xH_2O$$

Гидраты $P_2O_5 \cdot xH_2O$ с разным содержанием воды представляют собой смесь фосфорных кислот. Среди фосфорных кислот, которые содержат фосфор в высшей степени окисления +5, наибольшее значение имеют ортофосфорная кислота $H_3PO_4$ и полифосфорные кислоты. Многообразие полифосфорных кислот вызвано тем, что тетраэдрические структурные единицы $PO_4$ могут различным образом соединяться с соседними единицами $PO_4$.

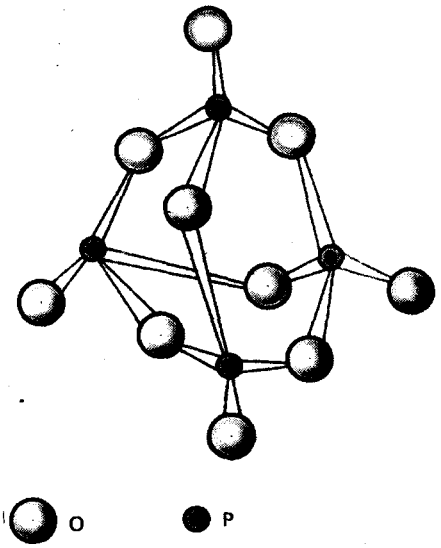
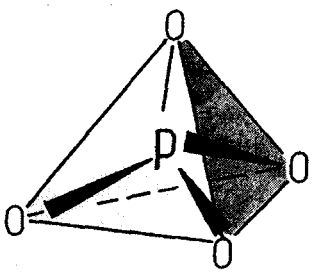
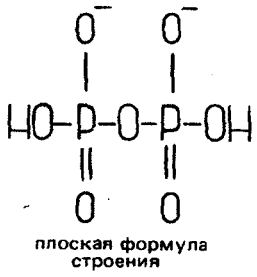


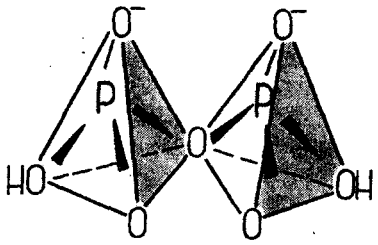

Рис. 8.3. Строение молекулы фосфора (V) оксида $P_4O_{10}$



Соединения двух тетраэдров $PO_4^{3-}$ посредством обобществления одного атома кислорода отвечает образованию дифосфат- (пирофосфат-) иона $P_2O_7^{4-}$ — аниона дифосфорной (пирофосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$:

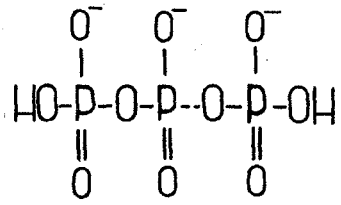


плоская формула строения

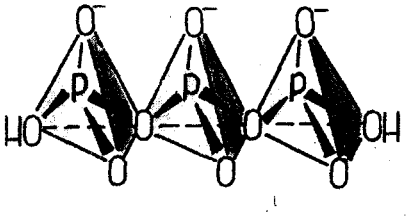


пространственная структура

Таким же образом в открытую цепь могут соединяться 3, 4 и большее число тетраэдров. Например, при соединении трех тетраэдров получается трифосфат-анион трифосфорной кислоты:



плоская формула строения



пространственная структура

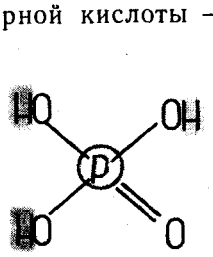
Кислоты такого типа с открытой цепью называют *полифосфорными*.

При взаимодействии $P_2O_5$ с водой на холоду образуется метафосфорная кислота $HPO_3$.

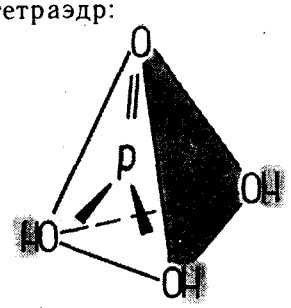
При кипячении разбавленного водного раствора $HPO_3$ образуется ортофосфорная кислота $H_3PO_4$:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Ортофосфорная кислота в безводном состоянии представляет собой белые кристаллы. В продажу поступает препарат — 90 %-ный водный раствор $H_3PO_4$. Эта кислота средней силы. Константы трех ступеней равны: $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Пространственная структура ортофосфорной кислоты — тетраэдр:




плоская формула строения




пространственная структура

Будучи трехосновной, она образует средние и кислые соли. Средние соли ортофосфорной кислоты называются *ортофосфатами* или просто фосфатами, например натрий ортофосфат $Na_3PO_4$, кислые с одним атомом водорода — *водородфосфатами*, например, $Na_2HPO_4$, кислые с двумя атомами водорода — *дивородфосфатами*, например, $NaH_2PO_4$.

Дивородфосфаты растворимы в воде, из водородфосфатов и средних фосфатов хорошо растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония.

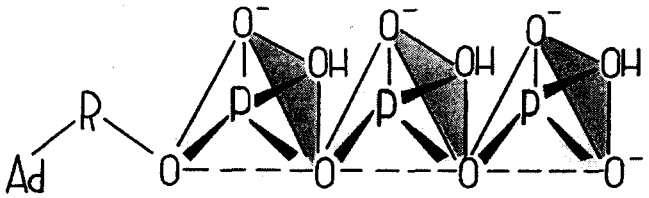
В водных растворах соли ортофосфорной кислоты гидролизуются. Дивородфосфаты дают при гидролизе кислую среду ($pH < 7$), водородфосфаты — слабощелочную ($pH > 7$), средние фосфаты — щелочную ($pH \gg 7$). Так, в 1 %-ных водных растворах $NaH_2PO_4$ pH 4,6, $Na_2HPO_4$ pH 8,9 и $Na_3PO_4$ pH 12,1. Кислые фосфаты $NaH_2PO_4$ и $Na_2HPO_4$ образуют в крови буферную систему, которая вместе с другими буферными системами обеспечивает постоянство pH крови (см. гл. 3).

Ортофосфорная кислота и труднорастворимые фосфаты алюминия $AlPO_4$ и цинка $Zn_3(PO_4)_2$ входят в состав фосфат-цементов, применяемых в стоматологии в качестве пломбировочного материала.

Обезвоживание $H_3PO_4$ при 473—523К приводит к получению дифосфорной (пирофосфорной) кислоты $H_4P_2O_7$. Пирофосфорная кислота в свободном состоянии представляет собой твердое вещество. Это более сильная кислота, чем $H_3PO_4$: $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 6 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

С биологической точки зрения чрезвычайно важными являются бионеорганические производные дифосфорной кислоты $H_4P_2O_7$ и не выделенной в свободном виде трифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$. Это аденозиндифосфорная кислота (АДФ) и аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). Напомним, что в со-

став АТФ и АДФ входит азотистое основание (Ad) и пятиуглеродный сахар D-рибоза (R). Строение аниона $АТФ^{4-}$ может быть представлено в виде



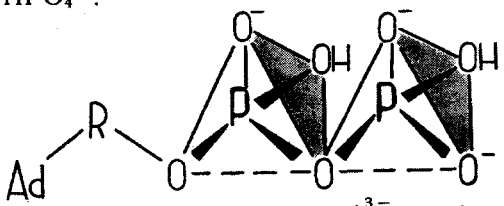
пространственное строение аниона $АТФ^{4-}$

Являясь бионеорганическими производными дифосфорной и трифосфорной кислот, АДФ и АТФ во многом ведут себя при ионизации аналогично этим кислотам с несколько большим значением $pK_a$. Так, для дифосфорной кислоты значение $pK_a$ третьей ступени составляет 6,7 а для АТФ $pK_a$ второй ступени равно 7,2.

При физиологическом pH 7,4 АТФ и АДФ практически полностью существуют в виде анионов $АТФ^{4-}$ и $АДФ^{3-}$, т. е. их фосфатные группы почти полностью ионизированы.

Подобно анионам полифосфорных кислот анионы $АТФ^{4-}$ и $АДФ^{3-}$ подвергаются гидролизу.

В результате присоединения одной молекулы воды $АТФ^{4-}$ гидролизуется до аниона аденозиндифосфата $АДФ^{3-}$ и водородфосфат-иона $HPO_4^{2-}$:



пространственное строение $АДФ^{3-}$ аниона

Как и полифосфорные кислоты, АДФ и АТФ образуют с катионами металлов комплексные соли. Так, во внутриклеточной жидкости АТФ и АДФ присутствуют главным образом в виде комплексов с магнием: $MgАТФ^{2-}$ и $MgАДФ^{-}$.

В очень многих ферментативных реакциях, в которых АТФ участвует в качестве донора фосфатной группы, активной формой АТФ является комплекс $MgАТФ^{2-}$. Главным образом по этой причине магний — жизненно необходимый элемент для организма.

Среди соединений фосфора со степенью окисления —3 следует отметить очень токсичный гидрид фосфора $PH_3$. Это аналог аммиака, называемый *фосфином*. $PH_3$ является сильным восстановителем и способен осаждать тяжелые металлы из растворов

солей. Электронодонорные свойства фосфина слабее, чем у аммиака. Только при действии на него сильных доноров протонов — $HClO_4$, HI — образуются малоустойчивые кристаллические вещества — соли фосфония:

$$PH_3 + HI = PH_4I$$

**Химические свойства важнейших соединений мышьяка, сурьмы, висмута.** Массовая доля этих элементов в земной коре составляет: As — $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ %, Sb — $5 \cdot 10^{-5}$ %, Bi — $2 \cdot 10^{-5}$ %. Для мышьяка одинаково характерны степени окисления +3 и +5, сурьма чаще проявляет в соединениях степень окисления +3, хотя имеются соединения, в которых Sb проявляет степень окисления +5 ($Sb_2O_5$, $SbCl_5$ и др.). Для висмута известно много соединений $Bi^{3+}$, в то время как вещества, содержащие $Bi^{5+}$, немногочисленны и являются сильными окислителями.

Соединения мышьяка, сурьмы и висмута очень ядовиты, в особенности катионные соли $As^{3+}$ и арсин $AsH_3$.

При переходе от фосфора к мышьяку, сурьме и висмуту усиливается тенденция к образованию соединений с серой и серосодержащими лигандами. В отличие от азота (в биомолекулах наиболее характерны связи с водородом и углеродом) и фосфора (характерны связи с кислородом) более тяжелые элементы группы VA As, Sb, Bi склонны образовывать связи с кислородом и с серой. В частности, в природе As, Sb и Bi, как правило, встречаются в виде сульфидов $As_2S_3$, $Sb_2S_3$, $Bi_2S_3$.

Среди соединений мышьяка, сурьмы и висмута со степенью окисления −3 интерес представляют газообразные водородные соединения: арсин $AsH_3$, стибин $SbH_3$ и висмутин $BiH_3$. Все они очень токсичны.

Степень окисления +3 мышьяк и его аналоги проявляют в галогенидах $ЭГ_3$, оксидах $Э_2O_3$ и сульфидах $Э_2S_3$.

*Мышьяк (III) оксид* $As_2O_3$ — амфотерный оксид с преобладанием кислотных свойств. $As_2O_3$ растворяется в воде с образованием гидроксида:

$$As_2O_3\ (т) + 3H_2O\ (ж) = 2H_3AsO_3\ (р) \text{ или } As(OH)_3$$

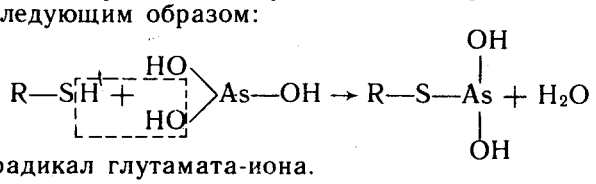
*Мышьяк (III) гидроксид* — амфотерен, но так же, как у $As_2O_3$, у него преобладают кислотные свойства. В свободном состоянии $As(OH)_3$ не выделен, в водном растворе ведет себя как слабая кислота $H_3AsO_3$, называемая ортомышьяковистой (мышьяковистой). В водных растворах она находится в равновесии с метамышьяковистой кислотой $HAsO_2$:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows HAsO_2 + H_2O$$

Соли этих кислот соответственно называются ортоарсенитами и метаарсенитами. Из водных растворов обычно кристаллизуются метаарсениты состава $МЭO_2$.

Соединения мышьяка (V) и в особенности мышьяка (III) очень токсичны. Механизм токсического действия объясняют способностью мышьяка блокировать сульфгидрильные группы

—SH ферментов и других биологически активных соединений. Например, в организме человека мышьяк взаимодействует с глутатионом — веществом, представляющим собой соединение трех аминокислот — глутаминовой кислоты, цистеина и глицина. При этом блокируется сульфгидрильная группа и глутатион теряет одну из важных своих биологических функций — восстановление токсичных пероксидов. Упрощенно этот процесс можно представить следующим образом:



где R — радикал глутамата-иона.

Кроме того, мышьяк может замещать иод, селен и фосфор. Нарушая биохимические процессы метаболизма в организме, As является антиметаболитом этих элементов.

Смертельная доза для человека составляет приблизительно 0,1—0,3 г мышьяка.

Однако соединения мышьяка не только убивают, но и помогают в борьбе за жизнь. Так, при остром отравлении мышьяком (III) оксидом $As_2O_3$ смерть наступает примерно через 70 ч. В то же время это вещество применяют наружно (препарат белый мышьяк) при кожных заболеваниях. В стоматологической практике $As_2O_3$ используют для омертвления (некротизации) мягких тканей зуба. Кроме того, этот препарат назначают в микродозах (0,001 г на прием) при малокровии, истощении, нервозности.

Интересно, что организм может привыкнуть к $As_2O_3$, если его вводить постепенно, увеличивая дозу.

В медицинской практике используют и раствор калия арсенита $K_3AsO_3$ (Фаулеров раствор мышьяка). Препарат применяют при тех же заболеваниях, что и $As_2O_3$. Это нетрудно объяснить тем, что в обоих случаях в кислой среде желудка образуется мышьяковистая кислота:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$
$$AsO_3^{3-} + 3H^+ = H_3AsO_3$$

Механизм действия этих препаратов, очевидно, связан с блокированием сульфгидрильных групп.

*Сурьма (III) оксид* $Sb_2O_3$ и *висмут (III) оксид* $Bi_2O_3$ в воде нерастворимы. Оксид сурьмы — амфотерен, а оксид висмута имеет основной характер. $Bi_2O_3$ (50—55 %) входит в состав препарата *ксероформ*. Применяют наружно как вяжущее средство, подсушивающее и антисептическое средство.

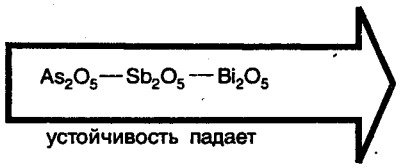
При гидролизе солей $Sb^{3+}$ и $Bi^{3+}$ образуются оксосоли:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftarrows SbOCl + 2HCl$$
$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiONO_3 + 2HNO_3$$

Оксосоли $Sb^{3+}$ и $Bi^{3+}$ можно рассматривать как соединения

радикалов антимонила (стибила) $SbO^+$ и висмутила $BiO^+$. Отсюда их названия: антимонил хлорид, висмутил нитрат. Препарат *висмута нитрат основной* состоит из смеси продуктов гидролиза $Bi(NO_3)_3$: $Bi(OH)_2NO_3$, $BiONO_3$ и дегидратированного висмута гидроксида BiOOH. Препарат применяют в качестве вяжущего и отчасти антисептического средства при желудочно-кишечных заболеваниях. На рис. 8.4 показаны превращения $Bi(NO_3)_3$ при поступлении в организм.

**Важнейшие соединения** As (V), Sb (V), Bi (V). Оксиды высшей степени окисления тяжелых элементов VA-группы $Э_2O_5$ при обычных условиях — твердые вещества. Устойчивость этих оксидов уменьшается при переходе от мышьяка к висмуту:




При растворении в воде $As_2O_5$ образуется *мышьяковая кислота* $H_3AsO_4$:

$$As_2O_5 + 3H_2O = 2H_3AsO_4$$

Это кислота средней силы ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \times 10^{-12}$) — аналог ортофосфорной кислоты $H_3PO_4$.

Оксид $Sb_2O_5$ плохо растворим в воде. При попытке получения сурьмяных кислот образуется осадок $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$. В свободном состоянии не выделены и кислородные кислоты Bi (V).

Соли $H_3AsO_4$ — арсенаты вследствие сходства строения электронных оболочек атомов P и As похожи на ортофосфаты. Существует три ряда солей: *арсенаты*, например $Na_3AsO_4$, $Ca_3(AsO_4)_2$, *водородарсенаты*, например $Na_2HAsO_4$, $CaHAsO_4$, и *диводородарсенаты*, например $NaH_2AsO_4$, $Ca(H_2AsO_4)_2$.

В отличие от фосфора, у которого токсичны только соединения фосфора (III), мышьяк токсичен и в степени окисления +5. Последнее обусловлено тем, что в организме человека мышьяк (V) легко восстанавливается до соединений мышьяка (III).

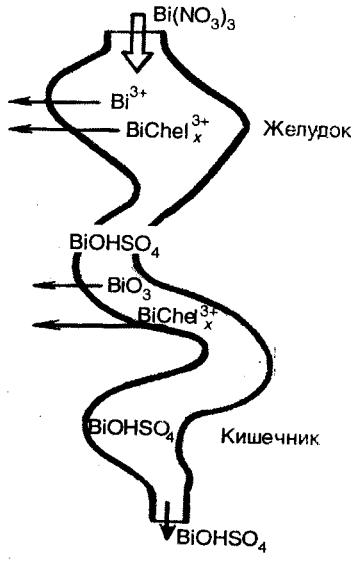



Рис. 8.4. Превращения висмута (III) нитрата в желудочно-кишечном тракте

В медицинской практике используют $NaH_2AsO_4 \cdot 7H_2O$ в виде 1 %-ного раствора при нервных расстройствах, легких формах малокровия. Механизм действия препарата также, очевидно, связан с блокированием сульфгидрильных групп белков, ферментов.

### 8.7. Биологическая роль p-элементов VA-группы. Применение их соединений в медицине

Азот по содержанию в организме человека (3,1 %) (см. табл. 5.3) относится к макроэлементам. Если учитывать только массу сухого вещества организмов (без воды), то в клетках содержание азота составляет 8—10 %. Этот элемент — составная часть аминокислот, белков, витаминов, гормонов. Азот образует полярные связи с атомами водорода и углерода в биомолекулах. Во многих бионеорганических комплексах — металлоферментах атомы азота по донорно-акцепторному механизму связывают неорганическую и органическую части молекулы.

Вместе с кислородом и углеродом азот образует жизненно важные соединения — аминокислоты, содержащие одновременно

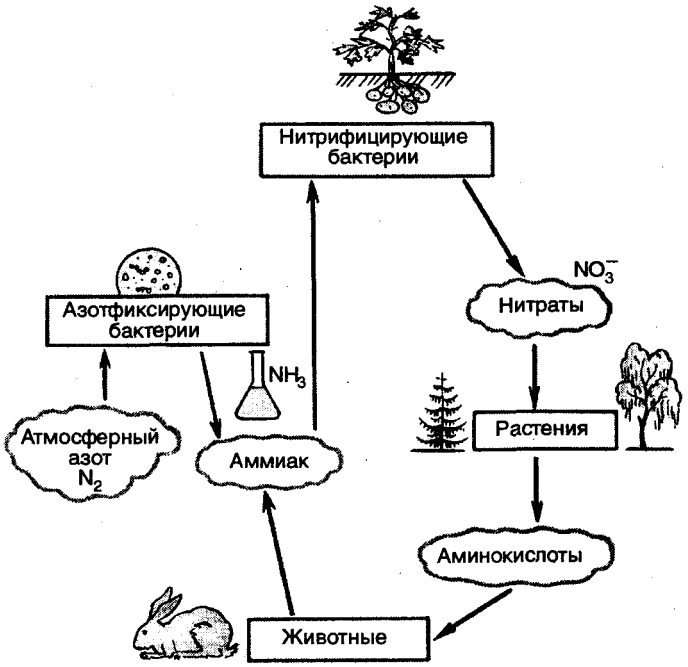



Рис. 8.5. Круговорот азота в природе

аминогруппу —$NH_2$ с основными свойствами и карбоксильную группу (—COOH) с кислотными свойствами. Аминогруппа выполняет очень важную функцию и в молекулах нуклеиновых кислот. Огромно физиологическое значение азотсодержащих биолигандов — порфиринов, например гемоглобина.

Почти все животные должны получать хотя бы часть необходимого им азота в виде аминокислот, так как их организмы не способны синтезировать все аминокислоты из более простых предшественников. Растения могут использовать в качестве источника азота растворимые нитраты. Только немногие организмы способны усваивать элементный газообразный азот.

В биосфере происходит круговорот азота (рис. 8.5). Азотный цикл имеет жизненно важное значение для сельского хозяйства.

Необходимо отметить еще одно важное в биологическом плане свойство азота — его растворимость в воде почти такая же, как у кислорода. Присутствие избытка азота в крови может быть причиной развития кессонной болезни. При быстром подъеме водолазов происходит резкое падение давления — соответственно падает растворимость азота в крови (закон Генри) и пузырьки элементного азота, выходящие из крови, закупоривают мелкие сосуды, что может привести к параличу и смерти.

**Фосфор**. По содержанию в организме человека (0,95 %) (см. табл. 5.3) фосфор относится к макроэлементам. Фосфор — элемент органоген и играет исключительно важную роль в обмене веществ. В форме фосфата фосфор представляет собой необходимый компонент внутриклеточной АТФ. Он входит в состав белков (0,5—0,6 %), нуклеиновых кислот, нуклеотидов и других биологически активных соединений. Фосфор является основой скелета животных и человека (кальций ортофосфат, гидроксилапатит), зубов (гидроксилапатит, фторапатит).

Многие реакции биосинтеза осуществляются благодаря переносу фосфатных групп от высокоэнергетического акцептора к низкоэнергетическому. Фосфатная буферная система является одной из основных буферных систем крови. Живые организмы не могут обходиться без фосфора. Значение фосфора состоит и в том, что сахара и жирные кислоты не могут быть использованы клетками в качестве источников энергии без предварительного фосфорилирования.

Обмен фосфора в организме тесно связан с обменом кальция. Это подтверждается уменьшением количества неорганического фосфора при увеличении содержания кальция в крови (антагонизм).

Суточная потребность человека в фосфоре составляет 1,3 г. Фосфор настолько распространен в пищевых продуктах, что случаи его явной недостаточности (фосфатный голод) практически неизвестны. Однако далеко не весь фосфор, содержащийся в пищевых продуктах, может всасываться, поскольку его всасывание зависит от многих факторов: pH, соотношения между содержанием кальция и фосфора в пище, наличия в пище жир-

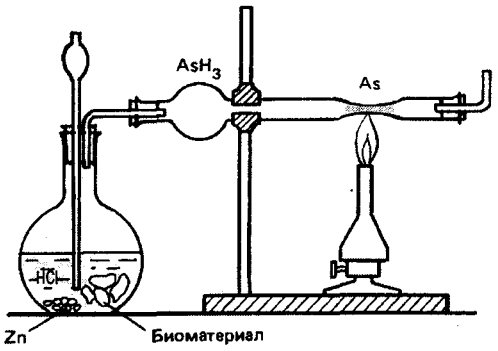



Рис. 8.6. Определение мышьяка в биологическом материале

ных кислот, но в первую очередь, от содержания витамина D.

Целый ряд соединений фосфора используют в качестве лекарственных препаратов.

Следует отметить, что фосфорорганические соединения, содержащие связь C—P, являются сильными нервно-паралитическими ядами, входят в состав боевых отравляющих веществ.

**Мышьяк.** По содержанию в организме человека ($1 \cdot 10^{-6}$ %) мышьяк относится к микроэлементам. Он концентрируется в печени, почках, селезенке, легких, костях, волосах. Больше всего мышьяк содержится в мозговой ткани и в мышцах. Мышьяк накапливается в костях и волосах и в течение нескольких лет не выводится из них полностью. Эта особенность используется в судебной экспертизе для выяснения вопроса, имело ли место отравление соединениями мышьяка.

Определение мышьяка в биологическом материале проводят в несложном приборе по реакции Марша (рис. 8.6): к биообъекту добавляют цинк и соляную кислоту. Выделяющийся при реакции водород восстанавливает любое соединение мышьяка до арсина $AsH_3$, например

$$\overset{+3}{As_2O_3} + 6Zn + 12HCl = \overset{-3}{2AsH_3} + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

Если выделяющийся водород содержит примесь арсина, то при нагревании газовой смеси происходит разложение $AsH_3$:

$$\overset{-3}{2AsH_3} = 2As^0 + 3H_2$$

и на стенках трубки для газовыделения образуется черный блестящий налет мышьяка — «мышьяковое зеркало». Реакция Марша весьма чувствительна и позволяет обнаружить $7 \cdot 10^{-7}$ г мышьяка.

В относительно больших дозах соединения мышьяка очень ядовиты. Как уже упоминалось, токсическое действие соединений мышьяка обусловлено блокированием сульфгидрильных групп ферментов и других биологически активных веществ.

**Сурьма и висмут**. По содержанию в организме человека ($10^{-6}$ %) сурьма и висмут относятся к микроэлементам. По классификации В. В. Ковальского сурьму и висмут относят к той группе микроэлементов, которые постоянно находятся в живых

организмах, но физиологическая и биохимическая роль которых практически не выяснена.

Физиологическая роль сурьмы, очевидно, подобна мышьяку. Ионы мышьяка $As^{3+}$ и сурьмы $Sb^{3+}$ и в меньшей степени $Bi^{3+}$ являются синергистами. Так, известно, что в биогеохимических провинциях с избытком мышьяка в организмах увеличивается содержание не только мышьяка, но и сурьмы. При этом оба элемента накапливаются в щитовидной железе жителей, угнетают ее функцию и вызывают эндемический зоб. Синергизм мышьяка и сурьмы связан с их способностью к образованию соединений с серосодержащими лигандами. Висмут же более склонен связываться с лигандами, содержащими аминогруппы. Так, попадание растворимых соединений висмута в организм приводит к угнетению ферментов амино- и карбоксиполипептидазы.

Поступление внутрь организма водорастворимых соединений сурьмы, например стибина $SbH_3$, оказывает токсический эффект, подобно соединениям мышьяка. Токсичны и соединения висмута при инъекции. Например, для собак смертельная доза составляет 6 мг/кг массы. Однако при попадании большинства соединений сурьмы и висмута в пищеварительный тракт они практически не оказывают ядовитого действия. Слабая токсичность этих соединений обусловлена тем, что соли Sb (III), Bi (III) в пищеварительном тракте подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых продуктов, которые не всасываются через стенки желудочно-кишечного тракта.

На этом основано применение лекарственных препаратов сурьмы и висмута, например висмута нитрата основного (смесь BiOOH, $Bi(OH)_2NO_3$ и $BiONO_3$).

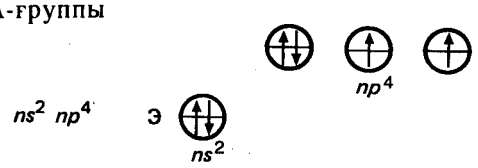
Среди *p*-элементов VA-группы азот и фосфор являются элементами, незаменимыми для всех живых организмов. Возможно, незаменимым микроэлементом является и мышьяк, в то время как для сурьмы и висмута необходимость их живым организмам пока не установлена. Являясь синергистами, мышьяк, сурьма и висмут блокируют сульфгидрильные группы биолигандов, и в относительно больших дозах весьма токсичны. В то же время положительная биологическая роль микроколичеств мышьяка дает основание полагать, что сурьма и висмут, возможно, тоже могут быть в той или иной мере полезны живым организмам.

## 8.8. Общая характеристика *p*-элементов VIA-группы. Халькогены

В VIA-группу периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят кислород, сера, селен, теллур, полоний. Первые четыре из них имеют неметаллический характер. Общее название элементов этой группы *халькогены*, что в переводе с греч. означает «образующие руды», указывая на их нахождение в природе.

| Период | Группа |
|---|---|
| *n* | VIA |
| 2 | $_{8}$O |
| 3 | $_{16}$S |
| 4 | $_{34}$Se |
| 5 | $_{52}$Te |
| 6 | $_{84}$Po |

В табл. 8.8 и 8.9 приведены некоторые свойства элементов VIA-группы. Электронная формула валентной оболочки атомов элементов VIA-группы




Атомы этих элементов имеют по 6 валентных электронов на *s*- и *p*-орбиталях внешнего энергетического уровня. Из них две *p*-орбитали заполнены наполовину.

Атом кислорода отличается от атомов других халькогенов отсутствием низколежащего *d*-подуровня. Поэтому кислород, как правило, способен образовывать только две связи с атомами других элементов. Однако в некоторых случаях наличие неподеленных пар электронов на внешнем энергетическом уровне позволяет атому кислорода образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму.

Таблица 8.8. **Свойства атомов элементов VIA-группы** (халькогены)

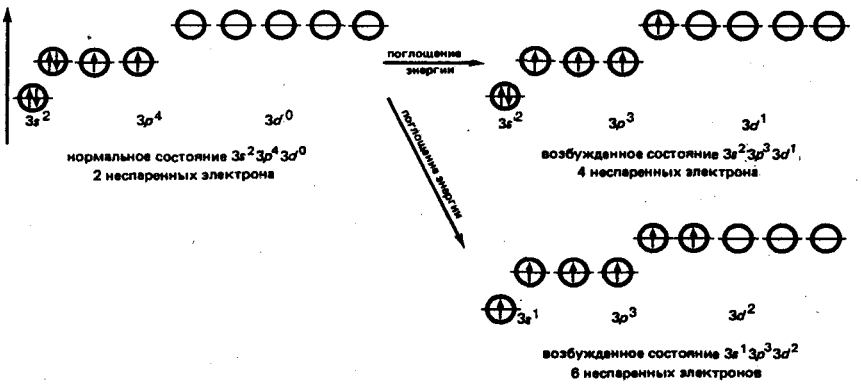
| Характеристика | $_{8}$O | $_{16}$S | $_{34}$Se | $_{52}$Te | $_{84}$Po |
|---|---|---|---|---|---|
| Валентные электроны | $2s^2 2p^4$ | $3s^2 3p^4$ | $4s^2 4p^4$ | $5s^2 5p^4$ | $6s^2 6p^4$ |
| Молярная масса, г/моль | 16,0 | 32,1 | 79,0 | 127,6 | (209) |
| Ковалентный радиус атома, пм | 75 | 102 | 117 | 135 | — |
| Условный кристаллический радиус иона ($Э^{6+}$), пм | — | 26 | 42 | 57 | — |
| Условный кристаллический радиус иона ($Э^{2-}$), пм | 132 | 174 | 191 | 211 | — |
| Энергия ионизации атома, кДж/моль ($Э^0 \rightarrow Э^+$) | 1313 | 1000 | 941 | 869 | 812 |
| Относительная электроотрицательность | 3,5 | 2,6 | 2,5 | 2,1 | 2,0 |

Таблица 8.9. **Свойства элементных веществ группы VIA**

| Характеристика | O | S | Se | Te | Po |
|---|---|---|---|---|---|
| Плотность, г/см$^3$ | 1,27* | 2,06 | 4,82 | 6,25 | — |
| Температура плавления, К | 54 | 392 | 494 | 723 | — |
| Температура кипения, К | 90 | 718 | 958 | 1263 | — |
| Координационное число | 3, 4 | 3, 4, 6 | 3, 4, 6 | 6, 8 | — |

* Для твердого кислорода.

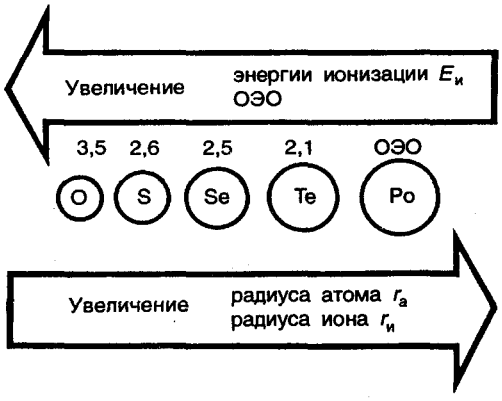
У атомов остальных халькогенов при поступлении энергии извне число неспаренных электронов может увеличиваться в результате перехода *s*- и *p*-электронов на *d*-подуровень. Поэтому атомы серы и других халькогенов способны образовывать не только 2, но также и 4, и 6 связей с атомами других элементов. Например, у атома серы в возбужденном состоянии электроны внешнего энергетического уровня могут приобретать электронную конфигурацию $3s^2 3p^3 3d^1$ и $3s^1 3p^3 3d^2$:




В зависимости от состояния электронной оболочки проявляются разные степени окисления (СО). В соединениях с металлами и водородом элементы этой группы проявляют СО = —2. В соединениях же с кислородом и неметаллами сера, селен и теллур могут иметь СО = +4 и СО = +6. В некоторых соединениях они проявляют СО = +2.

Кислород (ОЭО = 3,5) уступает по электроотрицательности только фтору (ОЭО = 4,0). Во фтороксиде $F_2O$ степень окисления кислорода положительна и равна +2. С остальными элементами кислород проявляет обычно в соединениях степень окисления —2, за исключением водородпероксида $H_2O_2$ и его производных, в которых кислород имеет степень окисления —1. В живых организмах кислород, сера и селен входят в состав биомолекул в степени окисления —2.

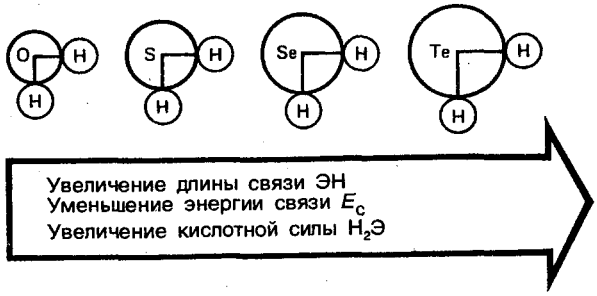
В ряду O—S—Se—Te—Po увеличиваются радиусы атомов $r_а$ и ионов $r_и$. Соответственно в этом же направлении закономерно понижается энергия ионизации $E_и$ и относительная электроотрицательность (ОЭО) (см. табл. 8.8):




С увеличением порядкового номера элементов VIA-группы окислительная активность нейтральных атомов понижается и увеличивается восстановительная активность отрицательных ионов. Все это приводит к ослаблению неметаллических свойств халькогенов при переходе от кислорода к теллуру.

С увеличением порядкового номера халькогенов возрастают характерные координационные числа. Это связано с тем, что при переходе от *p*-элементов четвертого периода к *p*-элементам пятого и шестого периодов в образовании σ- и π-связей все бóльшую роль начинают играть *d*- и даже *f*-орбитали. Так, если для серы и селена наиболее характерны координационные числа 3 и 4, то для теллура — 6 и даже 8.

В нормальных условиях водородные соединения $H_2Э$ элементов VIA-группы, за исключением воды, — газы с очень неприятным запахом. Термодинамическая стабильность этих соединений уменьшается от воды к водородтеллуриду $H_2Te$. В водных растворах $H_2Э$ проявляют слабокислотные свойства. В ряду $H_2O—H_2S—H_2Se—H_2Te$ сила кислот возрастает:



Это объясняется увеличением радиусов ионов $Э^{2-}$ (см. табл. 8.5) и соответствующим ослаблением связей Э—Н. В том же направлении растет восстановительная способность $H_2Э$.

Сера, селен, теллур образуют два ряда кислотных оксидов: $ЭO_2$ и $ЭO_3$. Им соответствуют кислотные гидроксиды состава $H_2ЭO_3$ и $H_2ЭO_4$. Кислоты $H_2ЭO_3$ в свободном состоянии неустойчивы. Соли этих кислот и сами кислоты проявляют окислительно-восстановительную двойственность, так как элементы S, Se и Te имеют в этих соединениях промежуточную степень окисления +4.

Кислоты состава $H_2ЭO_4$ более устойчивы и в реакциях ведут себя как окислители (высшая степень окисления элемента +6).

**Химические свойства соединений кислорода**. Кислород — самый распространенный элемент в земной коре (49,4 %) (см. табл. 5.1). Высокое содержание и большая химическая активность кислорода определяют преобладающую форму существования большинства элементов Земли в виде кислородсодержащих соединений. Кислород входит в состав всех жизненно важных органических веществ — белков, жиров, углеводов.

Без кислорода невозможны многочисленные чрезвычайно важные жизненные процессы, например дыхание, окисление аминокислот, жиров, углеводов. Только немногие растения, называемые анаэробными, могут обходиться без кислорода.

У высших животных (рис. 8.7) кислород проникает в кровь, соединяется с гемоглобином, образуя легко диссоциирующее соединение оксигемоглобин. С потоком крови это соединение поступает в капилляры различных органов. Здесь кислород отщепляется от гемоглобина и через стенки капилляров диффундирует в ткани. Связь между гемоглобином и кислородом непрочная и осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия с ионом $Fe^{2+}$.

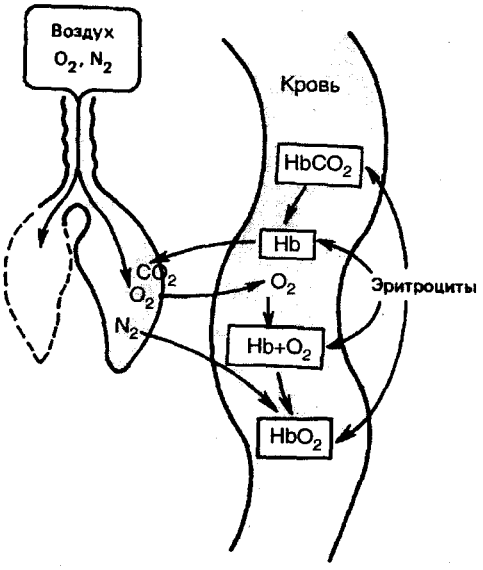



Рис. 8.7. Схема транспорта кислорода к тканям и удаление $CO_2$ из организма

В состоянии покоя человек вдыхает примерно 0,5 $м^3$ воздуха в час. Но лишь $^1/_5$ ч. вдыхаемого с воздухом кислорода удерживается в организме. Однако избыток кислорода ($^4/_5$) необходим для создания высокой его концентрации в крови. Это в соответствии с законом

Фика обеспечивает достаточную скорость диффузии кислорода через стенки капилляров. Таким образом, за сутки человек фактически использует около 0,1 $м^3$ кислорода.

В тканях кислород расходуется на окисление различных веществ. Эти реакции в конечном счете приводят к образованию углерода диоксида, воды и созданию запаса энергии.

Кислород расходуется не только в процессе дыхания, но и в процессе гниения растительных и животных остатков. В результате процесса гниения сложных органических веществ образуются их продукты окисления: $CO_2$, $H_2O$ и др.

Регенерация кислорода совершается в растениях.

Таким образом, в результате круговорота кислорода в природе поддерживается его постоянное содержание в атмосфере. Естественно, что круговорот кислорода в природе тесно связан с круговоротом углерода (рис. 8.8).

Элемент кислород существует в виде двух простых веществ (аллотропные модификации): *дикислорода* (кислорода) $O_2$ и *трикислорода* (озона) $O_3$. В атмосфере практически весь кислород содержится в виде кислорода $O_2$, содержание же озона очень мало. Максимальная объемная доля озона на высоте 22 км составляет всего лишь $1 \cdot 10^{-6}$ %.

Молекула кислорода $O_2$ в отсутствие других веществ очень стабильна. Наличие в молекуле $O_2$ двух неспаренных электронов обусловливает ее высокую реакционную способность (см. раздел «Строение молекул»). Кислород — один из самых активных неметаллов. С большинством простых веществ он реагирует непосредственно, образуя оксиды $Э_xO_y$. Степень окисления кислорода в них равна —2. В соответствии с изменением структуры электронных оболочек атомов характер химической связи, а сле-

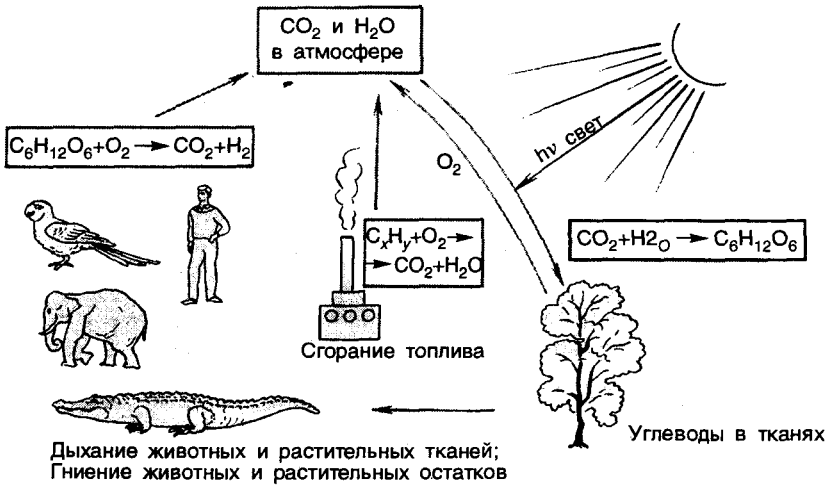
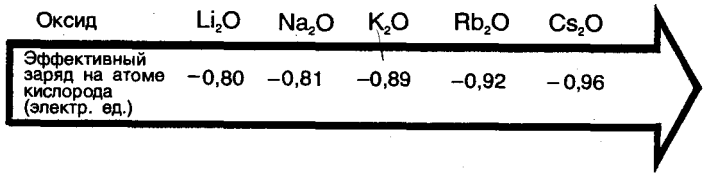



Рис. 8.8. Круговорот кислорода в природе

довательно, структура и свойства оксидов в периодах и группах системы элементов изменяются закономерно. Так, в ряду оксидов элементов второго периода $Li_2O$—$BeO$—$B_2O_3$—$CO_2$—$N_2O_5$ полярность химической связи Э—О от I к V группе постепенно уменьшается. В соответствии с этим ослабляются основные и усиливаются кислотные свойства: $Li_2O$ — типичный основной оксид, $BeO$ — амфотерный, а $B_2O_3$, $CO_2$ и $N_2O_5$ — кислотные оксиды. Аналогично изменяются кислотно-основные свойства и в других периодах.

В главных подгруппах (А-группах) с увеличением порядкового номера элемента ионность связи Э—О в оксидах обычно увеличивается, например




Соответственно основные свойства оксидов в группе Li—Na—K—Rb—Cs и других А-группах возрастают.

Свойства оксидов, обусловленные изменением характера химической связи, представляют собой периодическую функцию заряда ядра атома элемента. Об этом свидетельствует, например, изменение по периодам и группам температур плавления, энтальпий образования оксидов в зависимости от заряда ядра.

Полярность связи Э—ОН в гидроксидах $Э(OH)_n$, а следовательно, и свойства гидроксидов закономерно изменяются по группам и периодам системы элементов.

Например, в IA-, IIA- и IIIA-группах сверху вниз с увеличением радиусов ионов $Э^{n+}$ полярность связи Э—ОН возрастает. В результате в воде легче идет ионизация $Э—OH \rightarrow Э^+ + OH^-$. Соответственно усиливаются основные свойства гидроксидов. Так, в группе IA основные свойства гидроксидов щелочных металлов усиливаются в ряду Li—Na—K—Rb—Cs.

В периодах слева направо с уменьшением ионных радиусов и увеличением заряда иона $Э^{n+}$ полярность связи Э—ОН уменьшается. В результате в воде легче идет ионизация $ЭOH \rightleftarrows ЭO^- + H^+$. Соответственно в этом направлении усиливаются кислотные свойства. Так, в пятом периоде гидроксиды RbOH и $Sr(OH)_2$ являются основаниями, $In(OH)_3$ и $Sn(OH)_4$ — амфотерными соединениями, а $H[Sb(OH)_6]$ и $H_6TeO_6$ — кислотами.

Наиболее распространенный на земле оксид — водород оксид или вода. Достаточно сказать, что она составляет 50—99 % массы любого живого существа. В организме человека содержится 70—80 % воды. За 70 лет жизни человек выпивает около 25 000 кг воды.

Благодаря своей структуре (см. гл. 2) вода обладает уникаль-

ными свойствами. В живом организме она является растворителем органических и неорганических соединений, участвует в процессах ионизации молекул растворенных веществ. Вода является не только средой, в которой протекают биохимические реакции, но и сама интенсивно участвует в гидролитических процессах.

Жизненно важна способность кислорода к образованию *оксигенильных* комплексов с различными веществами. Ранее рассмотрены примеры оксигенильных комплексов $O_2$ с ионами металлов — переносчиков кислорода в живых организмах — оксигемоглобин и оксигемоцианин:

$$HbFe^{2+} + O_2 \rightarrow HbFe^{2+} \cdot O_2$$
$$HcCu^{2+} + O_2 \rightarrow HcCu^{2+} \cdot O_2$$

где Hb — гемоглобин, Hc — гемоцианин.

Имея две неподеленные пары электронов, кислород выступает в качестве донора в этих координационных соединениях с ионами металлов. В других соединениях кислород образует различные водородные связи.

В настоящее время большое внимание уделяется получению оксигенильных комплексов переходных металлов, которые могли бы выполнять функции, сходные с функциями соответствующих бионеорганических комплексных соединений. Состав внутренней координационной сферы этих комплексов аналогичен природным активным центрам. В частности, перспективными по способности обратимо присоединять и отдавать элементный кислород являются комплексы кобальта с аминокислотами и некоторыми другими лигандами. Эти соединения в известной степени можно рассматривать как заменители гемоглобина.

Одной из аллотропных модификаций кислорода является *озон* $O_3$. По своим свойствам озон сильно отличается от кислорода $O_2$ — имеет более высокие температуры плавления и кипения, обладает резким запахом (отсюда его название).

Образование озона из кислорода сопровождается поглощением энергии:

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3, \quad \Delta H^\circ = +285 \text{ кДж}$$

Озон получают при действии электрического разряда в кислороде. Образуется озон из $O_2$ и под действием ультрафиолетового излучения. Поэтому при работе бактерицидных и физиотерапевтических ультрафиолетовых ламп чувствуется запах озона.

Озон — сильнейший окислитель. Окисляет металлы, бурно реагирует с органическими веществами, при низкой температуре окисляет соединения, с которыми кислород не реагирует:

$$O_3 + 2Ag = Ag_2O + O_2$$
$$PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$$

Широко известна качественная реакция:

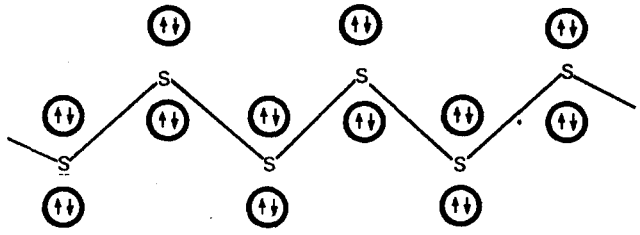
$$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$$

Окислительное действие озона на органические вещества связано с образованием радикалов:

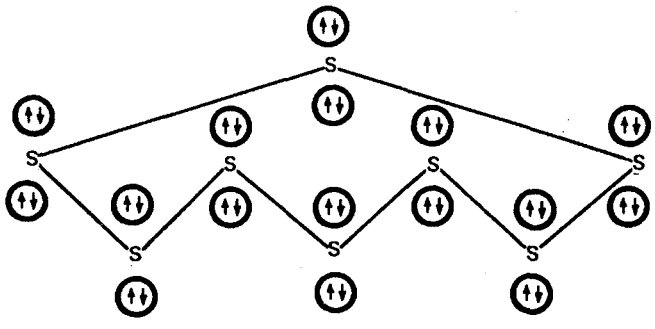
$$RH + O_3 \rightarrow RO_2^{\cdot} + OH^{\cdot}$$

Радикалы $RO_2^{\cdot}$ и $OH^{\cdot}$ инициируют радикально-цепные реакции с биоорганическими молекулами — липидами, белками, ДНК. Такие реакции приводят к повреждению и гибели клеток. В частности, озон убивает микроорганизмы, содержащиеся в воздухе и воде. На этом основано применение озона для стерилизации питьевой воды и воды плавательных бассейнов.

**Химические свойства соединений серы.** По своим свойствам сера близка к кислороду. Но в отличие от него она проявляет в соединениях не только степень окисления —2, но и положительные степени окисления +2, +4 и +6. Для серы, как и для кислорода, характерна аллотропия — существование нескольких элементных веществ — ромбической, моноклинной, пластической серы. Вследствие меньшей электроотрицательности (2,5) по сравнению с кислородом (3,5) способность к образованию водородных связей у серы выражена слабее. Для серы характерно образование устойчивых полимерных гомоцепей, имеющих зигзагообразную форму:

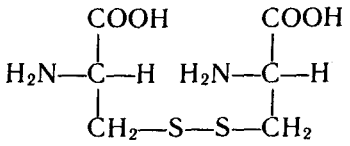


линейная цепь серы

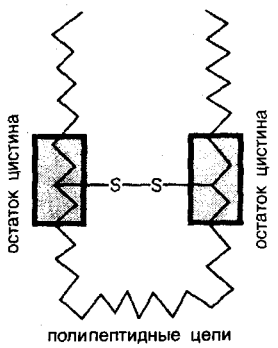


циклическая молекула серы $S_8$

Образование гомоцепей из атомов серы характерно и для ее соединений, выполняющих существенную биологическую роль в процессах жизнедеятельности. Так, в молекулах аминокислоты — цистина имеется дисульфидный мостик —S—S—:

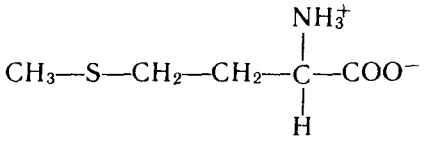


Эта аминокислота играет важную роль в формировании белков и пептидов. Благодаря дисульфидной связи S—S полипептидные цепи оказываются скрепленными между собой (дисульфидный мостик):




Характерно для серы и образование водородсульфидной (сульфгидрильной) тиоловой группы —SH, которая присутствует в аминокислоте цистеине, белках, ферментах.

Очень важной в биологическом отношении является аминокислота метионин:



Донором метильных групп в живых организмах служит S-аденозилметионин Ad—S—$CH_3$ — активированная форма метионина, в которой метильная группа соединена через S с аденином Ad. Метильная группа метионина в процессах биосинтеза переносится на различные акцепторы метильных групп RH:

$$Ad—S—CH_3 + RH \rightarrow Ad—SH + R—CH_3$$

Сера довольно широко распространена на Земле (0,03 %). В природе присутствует в виде сульфидных (ZnS, HgS, PbS и др.) и сульфатных ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и др.)

минералов, а также в самородном состоянии. Порошок «серы осажденной» применяют наружно в виде мазей (5—10—20 %) и присыпок при лечении кожных заболеваний (себореи, псориаза). В организме образуются продукты окисления серы — политионовые кислоты с общей фрмулой $H_2S_xO_6$ ($x = 3$—6)

$$S + O_2 \xrightarrow{\text{ферменты}} H_2S_xO_6$$

Эти продукты обладают противомикробной и противопаразитарной активностью. Таков же механизм действия серы очищенной, применяемой в качестве противоглистного средства.

Сера — довольно активный неметалл. Даже при небольшом нагревании она окисляет многие простые вещества, однако и сама легко окисляется кислородом и галогенами (окислительно-восстановительная двойственность).

Степень окисления —2 сера проявляет в сероводороде и его производных — сульфидах.

*Сероводород (диводородсульфид)* часто встречается в природе. Содержится в так называемых серных минеральных водах. Это бесцветный газ с неприятным запахом. Образуется при гниении растительных и, в особенности, животных остатков под действием микроорганизмов. Некоторые фотосинтезирующие бактерии, например зеленые серные бактерии, в качестве донора водорода используют диводородсульфид:

$$h\nu + 2H_2S + CO_2 \xrightarrow{\text{ферменты}} CH_2O + H_2O + 2S$$

Эти бактерии вместо кислорода $O_2$ выделяют элементную серу — продукт окисления $H_2S$.

Диводородсульфид — весьма токсичное вещество, так как является ингибитором фермента цитохромоксидазы — переносчика электронов в дыхательной цепи. Он блокирует перенос электронов с цитохромоксидазы на кислород $O_2$.

Водные растворы $H_2S$ дают слабокислую реакцию по лакмусу. Происходит ионизация по двум ступеням:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad \text{(I ступень)}$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \quad \text{(II ступень)}$$

Сероводородная кислота очень слабая ($K_1 = 8{,}7 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$ моль/л). Поэтому ионизация по второй ступени протекает только в очень разбавленных растворах.

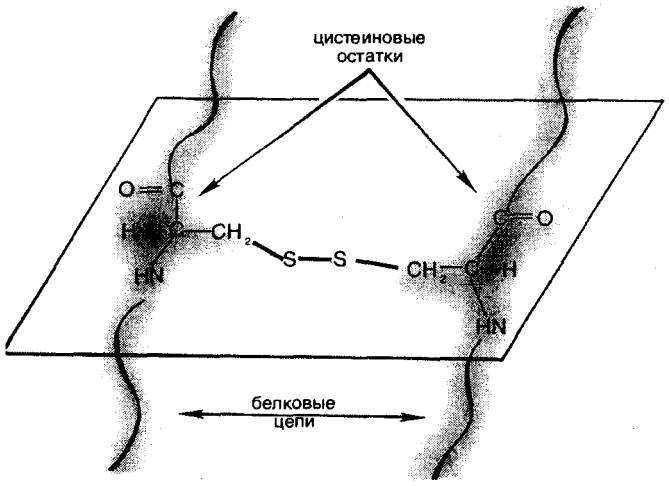
Соли сероводородной кислоты называются *сульфидами*. В воде растворимы сульфиды только щелочных, щелочно земельных металлов и аммония. Кислые соли — водородсульфиды $Э^+HS$ и $Э^{2+}(HS)_2$ — известны только для щелочных и щелочноземельных металлов.

Являясь солями слабой кислоты, сульфиды подвергаются гидролизу. Гидролиз сульфидов многозарядных катионов металлов ($Al^{3+}$, $Cr^{3+}$ и др.) часто доходит до конца, он практически необратим.

Сульфиды, в особенности диводородсульфид, являются сильными восстановителями. В зависимости от условий они могут окисляться до S, $SO_2$ или $H_2SO_4$:

$$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O \quad \text{(на воздухе)}$$
$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S\downarrow \quad \text{(на воздухе)}$$
$$3H_2S + 4HClO_3 = 3H_2SO_4 + 4HCl \quad \text{(в растворе)}$$

Некоторые белки, содержащие цистеин $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ и важный метаболит кофермент А, имеющие водородсульфидные (тиоловые) группы —SH, в ряде реакций ведут себя как бионеорганические производные диводородсульфида. Белки, содержащие цистеин, так же, как и диводородсульфид, можно окислить иодом. При помощи дисульфидного мостика, образующегося при окислении тиоловых групп, цистеиновые остатки полипептидных цепей соединяют эти цепи поперечной связью (образуется сшивка):




Многие серосодержащие ферменты E—SH необратимо отравляются ионами тяжелых металлов, такими, как $Cu^{2+}$ или $Ag^+$. Эти ионы блокируют тиольные группы с образованием меркаптанов, бионеорганических аналогов сульфидов:

$$\underset{\text{фермент}}{E—SH} + Ag^+ \rightarrow E—S—Ag + H^+$$

В результате фермент теряет активность. Сродство ионов $Ag^+$ к тиольным группам настолько велико, что $AgNO_3$ можно использовать для количественного определения —SH-групп методом титрования.

*Сера (IV) оксид* $SO_2$ является кислотным оксидом. Его получают сжиганием элементной серы в кислороде или обжигом пирита $FeS_2$:

$$S + O_2 = SO_2$$
$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Сера (IV) оксид $SO_2$ — газ с удушливым запахом; весьма ядовит. При растворении $SO_2$ в воде образуется *сернистая кислота* $H_2SO_3$. Эта кислота средней силы ($K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$ моль/л). Сернистая кислота, будучи двухосновной, образует соли двух типов: средние — *сульфиты* ($Na_2SO_3$, $K_2SO_3$ и др.) и кислые — *водородсульфиты* ($NaHSO_3$, $KHSO_3$ и др.). В воде растворимы лишь соли щелочных металлов и водородсульфиты типа $Э^{2+}(HSO_3)_2$, где Э — элементы различных групп.

Для оксида $SO_2$, кислоты $H_2SO_3$ и ее солей характерна окислительно-восстановительная двойственность, так как сера имеет в этих соединениях промежуточную степень окисления +4:

$$\overset{+4}{2Na_2SO_3} + O_2 = \overset{+6}{2Na_2SO_4}$$
$$\overset{+4}{SO_2} + 2\overset{-2}{H_2S} = 3S^\circ + 2H_2O$$

Однако восстановительные свойства у соединений серы (IV) преобладают. Так, сульфиты в растворах окисляются даже дикислородом воздуха при комнатной температуре.

На высших животных оксид $SO_2$ действует прежде всего как раздражитель слизистой оболочки дыхательных путей. Токсичен этот газ и для растений. В промышленных районах, где сжигается много угля, содержащего небольшое количество соединений серы, в атмосферу выделяется сера диоксид. Растворяясь во влаге, находящейся на листьях, $SO_2$ образует раствор сернистой кислоты, который, в свою очередь, окисляется до серной кислоты $H_2SO_4$:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$
$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

Атмосферная влага с растворенными $SO_2$ и $H_2SO_4$ выпадает нередко в виде кислотных дождей, приводящих к гибели растительности.

При нагревании раствора $Na_2SO_3$ с порошком серы образуется *натрий тиосульфат*:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Из раствора выделяется кристаллогидрат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Натрий тиосульфат — соль *тиосерной кислоты* $H_2S_2O_3$.

Тиосерная кислота очень неустойчива и разлагается на $H_2O$, $SO_2$ и S. Натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ применяют в медицинской практике как противотоксическое, противовоспалитель-

ное и десенсибилизирующее средство. Как противотоксическое средство, натрий тиосульфат используют при отравлениях соединениями ртути, свинца, синильной кислотой и ее солями. Механизм действия препарата, очевидно, связан с окислением тиосульфат-иона до сульфит-иона и элементной серы:

$$S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} + S^0$$

Ионы свинца и ртути, попадающие в организм с пищей или воздухом, образуют плохо растворимые нетоксичные сульфиты:

$$Pb^{2+} + SO_3^{2-} = PbSO_3\downarrow$$

Цианид-ионы взаимодействуют с элементной серой, образуя менее ядовитые тиоцианаты:

$$CN^- + S^0 = NCS^-$$

Применяют натрий тиосульфат и для лечения чесотки. После втирания в кожу раствора $Na_2S_2O_3$ делают повторные втирания 6 %-ного раствора HCl. В результате реакции с HCl натрий тиосульфат распадается на серу и серу диоксид:

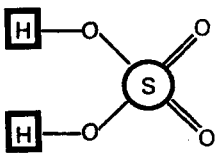
$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2 + S\downarrow + H_2O$$

которые и оказывают губительное действие на чесоточных клещей.

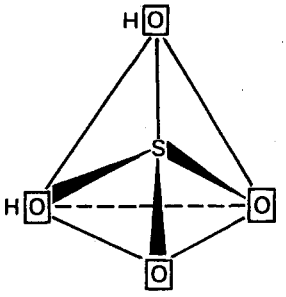
*Сера (VI) оксид* $SO_3$ — летучая жидкость. При взаимодействии с водой $SO_3$ образует серную кислоту:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Структура молекул серной кислоты соответствует сере в $sp^3$-гибридном состоянии:




плоская формула строения




пространственная структура

Серная кислота — сильная двухосновная кислота. По первой ступени она ионизирована практически полностью:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-, \quad K_1 \approx 10^3 \text{ моль/л}$$

Ионизация по второй ступени протекает в меньшей степени:

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}, \quad K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Значение второй константы ионизации $K_2$ характеризует $HSO_4^-$ как кислоту средней силы.

Концентрированная серная кислота — сильный окислитель. Она окисляет металлы и неметаллы. Обычно продуктом ее восстановления является $SO_2$, хотя в зависимости от условий проведения реакции (активности металла, температуры, концентрации кислоты) могут получаться и другие продукты (S, $H_2S$).

Будучи двухосновной кислотой, $H_2SO_4$ образует два типа солей: средние — *сульфаты* ($Na_2SO_4$, $FeSO_4$ и др.) и кислые — *водородсульфаты* ($NaHSO_4$, $KHSO_4$ и др.). Большинство сульфатов хорошо растворимы в воде. Многие сульфаты выделяются из растворов в виде кристаллогидратов: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. К практически нерастворимым относятся сульфаты $BaSO_4$, $SrSO_4$ и $PbSO_4$. Малорастворим кальций сульфат $CaSO_4$. Барий сульфат нерастворим не только в воде, но и в разбавленных кислотах.

В медицинской практике сульфаты многих металлов применяют в качестве лекарственных средств: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — как слабительное, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — при гипертонии, как слабительное и как желчегонное средство, медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — как антисептические, вяжущие, рвотные средства, барий сульфат $BaSO_4$ — как контрастное вещество при рентгенологическом исследовании пищевода и желудка.

**Соединения селена и теллура.** По химическим свойствам теллур и в особенности селен похожи на серу. Однако усиление металлических свойств у Se и Te повышает их склонность к образованию более прочных ионных связей. Сходство физико-химических характеристик: радиусов ионов $Э^{2-}$ ($\Delta r_и = 17$ пм), координационных чисел (3, 4) — обусловливает взаимозамещаемость селена и серы в соединениях. Так, селен может замещать серу в активных центрах ферментов. Замена водородсульфидной группы —SH на водородселенидную группу —SeH изменяет течение биохимических процессов в организме. Селен может выступать как синергистом, так и антагонистом серы.

С водородом Se и Te образуют аналогичные $H_2S$ очень ядовитые газы $H_2Se$ и $H_2Te$. Диводородселенид и диводородтеллурид являются сильными восстановителями. В ряду $H_2S$—$H_2Se$—$H_2Te$ восстановительная активность растет.

Для $H_2Se$ выделены как средние соли — *селениды* ($Na_2Se$, $K_2Se$ и др.), так и кислые соли — *водородселениды* ($NaHSe$ и др.). Для $H_2Te$ известны только средние соли — *теллуриды*.

Соединения Se (IV) и Te (IV) с кислородом в отличие от $SO_2$ — твердые кристаллические вещества $SeO_2$ и $TeO_2$.

*Селенистая кислота* $H_2SeO_3$ и ее соли *селениты*, например $Na_2SeO_3$, — окислители средней силы. Так, в водных растворах они восстанавливаются до селена такими восстановителями, как $SO_2$, $H_2S$, HI и др.:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se + 2H_2SO_4$$

Очевидно, что легкость восстановления селенитов до элементного состояния обусловливает образование в организме биологически активных селенсодержащих соединений, например селеноцистеина.

$SeO_3$ и $TeO_3$ — кислотные оксиды. Кислородные кислоты Se (VI) и Te (VI) — *селеновая* $H_2SeO_4$ и *теллуровая* $H_2TeO_4$ — кристаллические вещества с сильными окислительными свойствами. Соли этих кислот называются соответственно *селенатами* и *теллуратами*.

В живых организмах селенаты и сульфаты — антагонисты. Так, введение сульфатов приводит к выведению из организма избыточных селенсодержащих соединений.

### 8.9. Биологическая роль *p*-элементов VIA-группы. Применение их соединений в медицине

**Кислород**. По содержанию в организме человека (мас. доля 62 %) (см. табл. 5.3) кислород относится к макроэлементам. Он незаменим и принадлежит к числу важнейших элементов, составляющих основу живых систем, т. е. является органогеном. Кислород входит в состав огромного числа молекул, начиная от простейших и кончая биополимерами. Исключительно велика роль кислорода в процессах жизнедеятельности, так как окисление кислородом питательных веществ — углеводов, белков, жиров — служит источником энергии, необходимой для работы органов и тканей живых организмов. Большинство окислительно-восстановительных реакций в организме протекает при участии кислорода и его активных форм.

Фагоцитарные (защитные) функции организма также связаны с наличием кислорода, и уменьшение содержания кислорода в организме понижает его защитные свойства.

В фагоцитах (клетках, способных захватывать и переваривать посторонние тела) кислород $O_2$ восстанавливается до супероксид-иона $O_2^-$:

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$$

Ион $O_2^-$ — радикал, инициирующий радикальноцепные процессы окисления инородных органических веществ RH, захваченных фагоцитами:

$$O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet} + OH^-$$
$$HO_2^{\bullet} + RH \rightarrow H_2O_2 + R^{\bullet}$$

При недостатке кислорода эти процессы замедляются, и в результате сопротивляемость организма к инфекциям снижается.

В медицинской практике кислород применяют для вдыхания при болезненных состояниях, сопровождающихся кислородной недостаточностью (гипоксией), заболеваниях дыхательных путей, сердечно-сосудистой системы, отравлениях

углерод (II) оксидом CO, синильной кислотой HCN, а также при заболеваниях с нарушениями функций дыхания.

Широко используется в клинической практике гипербарическая оксигенация — применение кислорода под повышенным давлением. Установлено, что гипербарическая оксигенация значительно улучшает кислородное насыщение тканей, гемодинамику, защищает головной мозг от гипоксии. Этот метод лечения с высокой эффективностью применяют в кардиологии, реанимации, неврологии, хирургии и других областях медицины. Для общего улучшения обменных процессов при лечении сердечно-сосудистых заболеваний в желудок вводят кислородную пену в виде так называемого кислородного коктейля.

Аллотропную модификацию кислорода — озон $O_3$ как очень сильный окислитель используют для дезинфекции помещений, обеззараживания воздуха и очистки питьевой воды. Небольшая примесь озона в воздухе создает ощущение приятной свежести и благотворно действует на состояние человека, особенно легочных больных.

При использовании кислорода $O_2$ и озона $O_3$ следует учитывать их токсичность, обусловленную интенсификацией процессов окисления в организме.

**Сера**. По содержанию в организме человека (мас. доля 0,16 %) (см. табл. 5.3) сера относится к макроэлементам. Как и кислород, она жизненно необходима. Суточная потребность взрослого человека в сере около 4—5 г. Сера входит в состав многих биомолекул — белков, аминокислот (цистина, цистеина, метионина и др.), гормонов (инсулина), витаминов (витамин $B_1$). Много серы содержится в каротине волос, костях, нервной ткани.

Аминокислоты, содержащие серу, характеризуются наличием водородсульфидных (*тиоловых*) —SH-групп (например, цистеин) или наличием дисульфидных связей —S—S— (например, цистин). При окислении тиоловых групп образуются дисульфидные связи и, наоборот, при восстановлении связей S—S— образуются SH-группы, т. е. эти переходы обратимы:

$$R_1—S—S—R_2 \underset{O}{\overset{H}{\rightleftharpoons}} R_1SH + R_2SH$$

В некоторой степени этот обратимый переход защищает организм от радиационных поражений. Под влиянием ионизирующего облучения в результате радиолиза воды в организме образуются свободные радикалы, в том числе весьма активные H• и OH•, инициирующие процессы окисления. Водородсульфидные группы вступают в реакции со свободными радикалами:

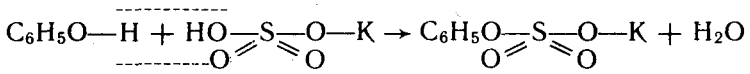
$$RSH + OH^{\bullet} \rightarrow RS^{\bullet} + H_2O$$

Радикалы $RS^{\bullet}$ малоактивны. Тем самым предотвращается воздействие активных радикалов на нуклеиновые кислоты и другие биомолекулы.

В живых организмах сера, входящая в состав аминокислот, окисляется. Конечными продуктами этого процесса преимущественно являются сульфаты. Кроме того, образуются тиосульфаты, элементная сера и политионовые кислоты:




Образующаяся в организме эндогенная серная кислота участвует в обезвреживании ядовитых соединений — фенола, крезола, индола, вырабатываемых в кишечнике из аминокислот микробами. Кроме того, серная кислота связывает многие чужеродные для организма соединения (ксенобиотики) — лекарственные препараты и их метаболиты. Со всеми этими соединениями серная кислота образует относительно безвредные вещества — *конъюгаты*, в виде которых они и выводятся из организма. Например, с мочой человека выделяется конъюгат — калиевая соль сернокислого эфира фенола:



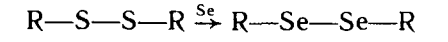
$$C_6H_5O{-}H + HO{-}S(=O)_2{-}O{-}K \rightarrow C_6H_5O{-}S(=O)_2{-}O{-}K + H_2O$$

В медицинской практике широко применяют как саму серу, так и многие ее соединения: *сера осажденная*, *натрий тиосульфат* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, *сульфаты* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.

**Селен.** По содержанию в организме (мас. доля $10^{-5}$—$10^{-7}$ %) селен относится к микроэлементам. Некоторые исследователи относят его к жизненно необходимым элементам.

Селен поступает с пищей — 55—110 мг в год. Селен в основном концентрируется в печени и почках. Концентрация селена в крови составляет 0,001—0,004 ммоль/л.

Несомненна связь селена с серой в живых организмах. При больших дозах селен в первую очередь накапливается в ногтях и волосах, основу которых составляют серосодержащие аминокислоты. Очевидно, селен как аналог серы замещает ее в различных соединениях:



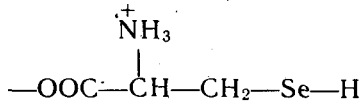
$$R{-}S{-}S{-}R \xrightarrow{Se} R{-}Se{-}Se{-}R$$

Токсическое действие селенитов $\overset{+2}{M}SeO_3$ и селенатов $\overset{+2}{M}SeO_4$ на сельскохозяйственных животных давно известно. Связанные с селеном заболевания скота наблюдались в местах, где в почве в повышенных количествах присутствуют эти соли. Тем неожиданнее оказались результаты опытов, в которых было обнаружено, что селен, правда, в значительно меньших количествах должен содержаться в пище крыс, цыплят, телят, ягнят и кроликов.

Установлено, что недостаток селена ведет к уменьшению концентрации фермента глутатионпероксидазы, что, в свою оче-

редь, приводит к окислению липидов и серосодержащих аминокислот.

Проведенные в последние годы исследования показали, что селен в комплексе с какой-либо кислотой входит в состав активных центров нескольких ферментов: формиатдегидрогеназы, глутатионредуктазы и глутатионпероксидазы. В частности, в активном центре глутатионпероксидазы содержится остаток необычной аминокислоты — селеноцистеина:



Этот фермент вместе с белком глутатионом и защищает клетки от разрушающего действия органических пероксидов ROOH и водородпероксида $H_2O_2$. Возможно, что водородселенидная группа —SeH остатка селеноцистеина обладает какими-то преимуществами по сравнению с водородсульфидной группой —SH в механизме действия этого и других селенсодержащих ферментов.

Следует отметить, что компенсация недостатка селена в организме путем добавления в рацион крыс натрия селенита $Na_2SeO_3$ способствовала предохранению от некроза тканей. Это еще раз подчеркивает физиологическую роль селена в процессе жизнедеятельности.

Хорошо известна и способность селена предохранять организм от отравления ртутью Hg и кадмием Cd. Оказалось, что селен способствует связыванию этих токсичных металлов с другими активными центрами — с теми, на которые их токсическое действие не влияет. Интересным является и факт взаимосвязи между высоким содержанием селена в рационе и низкой смертностью от рака.

В больших дозах, как уже отмечалось, селен токсичен. Распад соединений селена в организме животных приводит к выделению высокотоксичного диметилселена $CH_3—Se—CH_3$, имеющего чесночный запах. Установлен механизм этой реакции. При взаимодействии селенистой кислоты $H_2SeO_3$ с глутатионом образуются соединения, содержащие группу —S—Se—S—

$$H_2SeO_3 + \underset{\text{восстановленный глутатион}}{4GSH} \rightarrow \underset{\text{окисленный глутатион}}{GSSeSG} + GSSG + 3H_2O$$

Под действием ферментов соединения, содержащие группу —S—Se—S—, восстанавливаются до диводородселенида:

$$GSSeSG \xrightarrow{\text{ферменты}} H_2Se$$

который затем присоединяет метильные группы, образуя диметилселен.

**Теллур и полоний**. Теллур обнаружен в живых организмах. Норма его содержания в тканях и органах не установлена.

Не выяснен и вопрос, играет ли он какую-нибудь биологическую роль в живых организмах. Известно только, что введение в организм в избытке соединений теллура ведет, как и в случае селена, к замещению серы в тиоловых группах, что приводит к ингибированию ферментов.

Данные о влиянии полония на живые организмы отсутствуют.

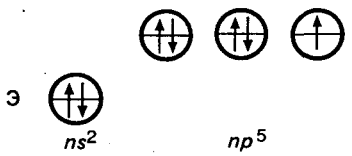
Таким образом, среди элементов VIA-группы жизненно необходимыми являются макроэлементы кислород и сера. Селен физиологически активен, а биологическое действие теллура и полония не выявлено. В живых организмах кислород, сера и селен входят в состав биомолекул в степени окисления —2, причем вследствие близости физико-химических характеристик их атомов сера, селен и теллур могут замещать друг друга в соединениях. Наблюдаются как случаи синергизма, так и антагонизма этих элементов.

## 8.10. Общая характеристика *p*-элементов VIIA-группы. Галогены

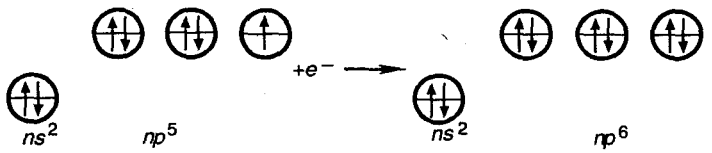
| Период | Группа |
|---|---|
| *n* | VIIA |
| 2 | 9 F ? |
| 3 | 17 Cl |
| 4 | 35 Br |
| 5 | 53 I |
| 6 | 85 At |

Элементы фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I, астат At, входящие в VIIA-группу, называются *галогенами* (общее обозначение Г). В переводе с греч. галогены означают «солепорождающие». В эту группу часто включают также водород H, однако свойства его существенно отличаются от свойств галогенов, и поэтому химические свойства водорода целесообразно рассматривать отдельно.

На валентных орбиталях атомов галогенов находится по семь электронов — два на *s*- и пять на *p*-орбиталях. Электронная формула валентной оболочки $ns^2np^5$, где $n$ — номер периода:



До завершения оболочки благородных газов недостает одного электрона. Поэтому галогены обладают большим сродством к электрону (табл. 8.10) и являются сильными окислителями. Атомы галогенов, присоединяя электрон, образуют однозарядные галогенид-ионы с электронной структурой соответствующего благородного газа ($ns^2np^6$):




Такая склонность к присоединению электронов характеризует галогены как типичные неметаллы. Галогенид-ионы, особенно $Cl^-$, устойчивы в биосредах.

В табл. 8.10 и 8.11 приведены некоторые свойства атомов галогенов и соответствующих элементных веществ.

Таблица 8.10. **Свойства атомов элементов VIIA-группы** (галогенов)

| Характеристика | $_{9}F$ | $_{17}Cl$ | $_{35}Br$ | $_{53}I$ | $_{85}At$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Валентные электроны | $2s^22p^5$ | $3s^23p^5$ | $4s^24p^5$ | $5s^25p^2$ | $6s^26p^5$ |
| Молярная масса, г/моль | 19,0 | 35,5 | 79,9 | 126,9 | 210 |
| Ковалентный радиус атома, пм | 71 | 99 | 114 | 133 | — |
| Кристаллический радиус $Э^-$, пм | 133 | 181 | 196 | 220 | 230 |
| Сродство к электрону, кДж/моль | 328 | 349 | 325 | 295 | 270 |
| Относительная электроотрицательность | 4,0 | 3,2 | 3,0 | 2,7 | 2,2 |
| Энергия ионизации, кДж/моль ($Э \rightarrow Э^+ + e^-$) | 1681 | 1251 | 1140 | 1008 | 916 |

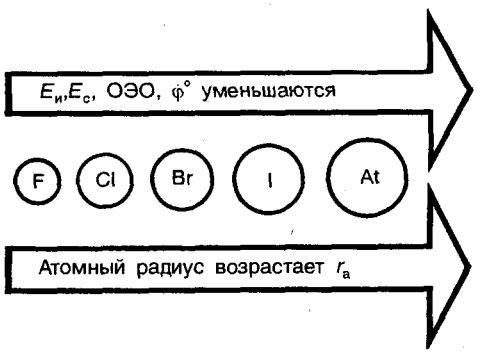
Таблица 8.11. **Свойства элементных веществ** VIIA-группы

| Характеристика | F | Cl | Br | I | At |
|---|---|---|---|---|---|
| Температура плавления, К | 53 | 172 | 266 | 387 | 400 |
| Температура кипения, К | 85 | 239 | 332 | 458 | 590 |
| Межъядерное расстояние, пм | 142 | 199 | 228 | 267 | — |
| Стандартная энтальпия диссоциации, кДж/моль | 151 | 243 | 199 | 151 | 117 |
| Стандартный электродный потенциал, В ($Э_2 + 2e^- = 2Э^-$) | 2,87 | 1,36 | 1,08 | 0,54 | — |

Одинаковое строение внешнего электронного слоя атомов галогенов обусловливает большое сходство в химических свойствах простых и сложных веществ, образуемых галогенами.

Однако сопоставление свойств однотипных соединений галогенов показывает, что между ними имеются и существенные различия. Последние связаны с изменением атомных радиусов $r_a$ и различным строением внутренних электронных оболочек. Так, например, у хлора валентным электронам предшествует 8-электронная оболочка, а у брома и иода — более рыхлая, склонная к деформации 18-электронная оболочка. Поэтому можно ожидать, что свойства соединений хлора будут отличаться от свойств соединений брома и иода, особенно в тех случаях, когда в образовании химических связей принимают участие предвнешние атомные орбитали.

С повышением заряда ядра в группе от F к At увеличиваются радиусы атомов $r_a$. Это находит отражение в уменьшении в ряду F — At энергии ионизации $E_и$ и сродства к электрону $E_c$, электроотрицательности ОЭО, стандартного потенциала восстановления $\varphi^{\circ}_{X/Red}$ элементных веществ $Г_2$ (см. табл. 8.10 и 8.11):




Уменьшение энергии ионизации $E_и$ от 1681 до 916 кДж/моль помимо возрастания атомного радиуса объясняется усиливающимся (по мере заполнения электронных оболочек) экранированием заряда ядра электронами внутренних слоев. Также закономерно происходит в ряду Cl — At уменьшение энергии сродства к электрону $E_c$ от 349 до 270 кДж/моль. Это связано с ослаблением притяжения свободного электрона к ядру вследствие увеличения радиуса атома и экранирования. В результате, как и в других группах $p$-элементов, с увеличением числа заполняемых электронных оболочек неметаллические свойства ослабевают.

Меньшее сродство к электрону у фтора (328 кДж/моль), чем у хлора (349 кДж/моль), объясняется значительным межэлектронным отталкиванием. Увеличение отталкивания свободного электрона атомом фтора обусловлено меньшим размером атома. Так как в ряду F — Cl — Br — I — At энергия сродства $E_c$ в целом уменьшается, окислительная активность в этом ряду также снижается.

Необходимо отметить, что хотя сродство к электрону ($E_c = 328$ кДж/моль) у фтора меньше, чем у хлора ($E_c = 349$ кДж/моль), элементный фтор тем не менее является наиболее сильным окислителем среди галогенов. Это можно объяснить следующим образом. Энергия, необходимая для восстановления ($E_в$) газообразного фтора и хлора до отрицательно заряженных ионов:

$$Г_2 + 2e^- \rightarrow 2Г^-$$

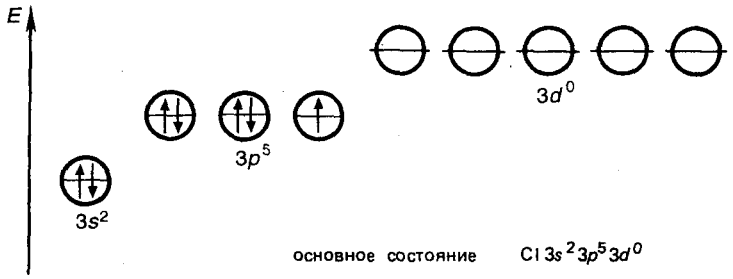
слагается из энергии разрыва связи $\Delta H_{дис}$ между атомами галогенов Г и сродства $E_c$ к электрону:

$$Г - Г \rightarrow 2Г$$
$$2Г + 2e^- \rightarrow 2Г^-$$

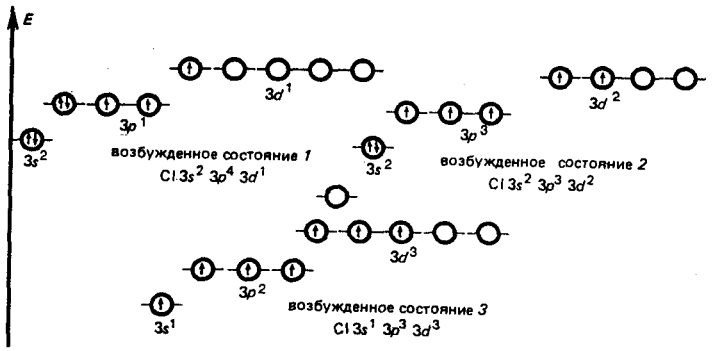
По закону Гесса $E_в = \Delta H_{дис} - 2E_c$.

Так как химическая связь в молекуле хлора значительно прочнее, энергия разрыва связи ($\Delta H^\circ_{дис} = 151$ кДж/моль) в молекуле фтора существенно меньше, чем в молекуле хлора ($\Delta H^\circ_{дис} = 243$ кДж/моль). Незначительный выигрыш в сродстве к электрону атома хлора не компенсирует большую затрату энергии на разрыв химической связи в молекуле хлора. В результате фтор оказывается более сильным окислителем.

Для галогенов характерно многообразие химических соединений. Элементные галогены (нулевая степень окисления) представляют собой двухатомные неполярные молекулы $Г_2$. Появление нечетных положительных степеней окисления $+1$, $+3$, $+5$, $+7$ атомов Cl, Br, I, At связано с переходом электронов на $d$-орбитали. Например, атом хлора имеет один неспаренный электрон в нормальном состоянии и 5 свободных $d$-орбиталей с низкой энергией:




Такой атом может быть переведен в зависимости от поглощаемой энергии в возбужденное состояние с тремя, пятью или семью неспаренными электронами:



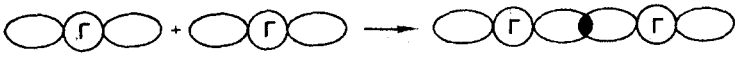

Исключение составляет фтор. Отсутствие низколежащих *d*-подуровней у его атома приводит к тому, что процесс возбуждения оказывается невыгодным. Переход электрона на высоколежащий 3*d*-подуровень требует очень большой затраты энергии. Поэтому для фтора характерна постоянная валентность, равная единице.

Все галогены проявляют степень окисления —1 в водородгалогенидах НГ (например, HF, HCl) и в солях-галогенидах ЭГ (NaF, NaCl и др.).

Водородгалогениды (НГ) — газы, хорошо растворимые в воде. Водные растворы НГ ведут себя как кислоты. Сила кислот НГ растет с уменьшением электроотрицательности галогенов сверху вниз по группе. Такой характер изменения силы кислот НГ объясняется уменьшением прочности связи Н—Г в ряду HF—HCl—HBr—HI и уменьшением энергии гидратации ионов $Г^-$

Кислородные соединения галогенов (оксиды, кислоты) термически нестабильны. Устойчивость кислородных соединений галогенов в ряду F—At в целом возрастает.

**Галогены и галогениды**. Элементные галогены — вещества общей формулы $Г_2$, т. е. состоят из двухатомных молекул: $F_2$, $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$, $At_2$. Связь Г—Г образуется за счет одной σ-связывающей молекулярной орбитали, полученной при перекрывании атомных *np*-орбиталей. Остальным связывающим молекулярным орбиталям (π-орбиталям) соответствуют разрыхляющие, заполненные электронами:




Образование двухатомных молекул галогенов из нейтральных атомов сопровождается выделением значительной энергии (см. табл. 8.11): $\Delta H^\circ_{дис}(Г_2) \gg 0$. В ряду $Cl_2—Br_2—I_2—At_2$ с увеличением межъядерного расстояния прочность связи между атомами уменьшается. Соответственно уменьшаются в этом ряду энтальпии диссоциации молекул $Г_2$. Причиной уменьшения прочности связи в ряду $Cl_2—Br_2—I_2—At_2$ является снижение

степени перекрывания связывающих *пр*-орбиталей. Меньшую прочность связи Г—Г в молекулах фтора по сравнению с другими галогенами можно объяснить тем, что в образовании связи Г—Г не принимают участия *d*-орбитали.

Элементные галогены $Г_2$, как неполярные соединения, плохорастворимы в воде. При 20 °С растворимость $Cl_2$ — 0,091 моль/л, $Br_2$ — 0,22 моль/л, $I_2$ — 0,001 моль/л. Однако равновесие

$$Г_2\ (г) \rightleftarrows Г_2\ (р)$$

сдвигается вправо вследствие реакций галогенов с водой (принцип Ле Шателье).

Фтор энергично реагирует с водой:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2; \quad E^\circ_{р\text{-}я} = 1{,}64\ В$$

При взаимодействии других галогенов с водой помимо соответствующего водородгалогенида образуется кислородсодержащая кислота. Например, хлор реагирует следующим образом:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO$$

Здесь происходит окисление — восстановление хлора (диспропорционирование). Эта реакция протекает при хлорировании воды.

Значительно лучше, чем в воде, бром и иод растворяются в органических растворителях: этаноле, бензоле, диэтиловом эфире. Это их свойство используют для извлечения брома и иода из водных растворов (см. рис. 2.20).

В медицинской практике в качестве обеззараживающего средства используются водно-спиртовые ($w(I_2) = 5\ \%$) и спиртовые ($w(I_2) = 10\ \%$) растворы иода.

Для элементных галогенов характерны окислительно-восстановительные реакции. Эти реакции сопровождаются разрывом связи Г—Г с присоединением электронов к атомам галогена и образованием галогенид-ионов:

$$Г_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Г^-$$

Элементные галогены являются сильными окислителями (см. табл. 8.11) и вступают во взаимодействие почти со всеми простыми веществами — металлами и неметаллами, образуя галогениды. С кислородом и азотом галогены непосредственно не взаимодействуют. Наиболее быстро с выделением большого количества теплоты протекает реакция галогенов с металлами. Так, например, металлический натрий, помещенный в атмосферу хлора, сгорает с образованием натрия хлорида:

$$2Na\ (т) + Cl_2\ (г) = 2NaCl\ (т); \quad \Delta H^\circ_{298} = -820\ кДж$$

Хлор непосредственно взаимодействует со многими неметаллами (фосфором, мышьяком, сурьмой и кремнием) даже при низкой температуре. Так, белый фосфор загорается в атмосфере хлора при комнатной температуре:

$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$$

Аналогичным образом бром и иод вступают в реакции с металлами и неметаллами. Однако химическая активность брома и иода ниже, чем хлора.

Особенно высокую химическую активность проявляет фтор. Так, щелочные металлы, железо, свинец, а также неметаллы S, P уже при комнатной температуре загораются в атмосфере фтора. При нагревании со фтором реагируют даже благородные газы ксенон и криптон:

$$Xe + 2F_2 = XeF_4$$

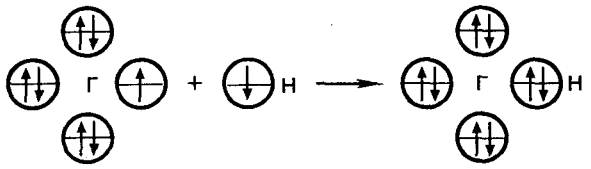
Являясь наиболее электроотрицательным элементом (ОЭО = = 4,0), фтор образует соединения с элементами IIA-группы, устойчивость которых уменьшается в ряду $BeF_2 — MgF_2 — CaF_2 — SrF_2 — BaF_2$. Во многих биохимических процессах фтор выступает ингибитором, блокируя активные центры ферментов, содержащих $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$ и ионы других металлов.

Сопоставление свойств элементных галогенов показывает, что их химическая активность убывает в ряду $F_2 — Cl_2 — Br_2 — I_2 — At_2$. Например, фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте. Хлор без освещения не реагирует с водородом, но при нагревании или при ярком свете реакция протекает со взрывом (по цепному механизму). Бром с водородом взаимодействует только при нагревании, а иод — только при сильном нагревании, да и то не полностью, так как начинает идти обратная реакция разложения водородиодида.

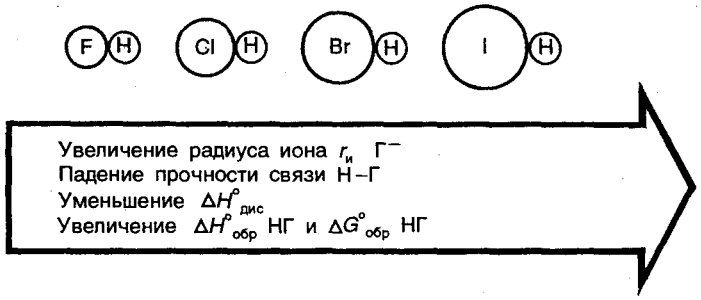
Различная окислительная способность галогенов проявляется и в их действии на биоорганические вещества и ткани живых организмов. Так, газообразный $Cl_2$, являющийся сильным окислителем, представляет собой отравляющее вещество, вызывающее раздражение слизистых оболочек глаза, носа, гортани, тяжелое поражение легких. В отличие от хлора, иод — мягкий окислитель, обладающий антисептическим действием. Но при больших концентрациях иода и длительном применении возможны явления иодизма (насморк, крапивница, сыпь на коже и т. д.).

**Водородгалогениды**. Среди соединений галогенов, в которых они проявляют степень окисления —1, одними из наиболее важных в практическом и теоретическом отношении являются водородгалогениды. Химическая связь в газообразных НГ — полярная ковалентная. Электронная пара, осуществляющая связь, сильно смещена к более электроотрицательному элементу — галогену.

В табл. 8.12 представлены некоторые свойства водородгалогенидов. С точки зрения метода ВС химическая связь в НГ имеет одинаковый характер:




Так как электронная структура всех водородгалогенидов одинакова, с ростом ионного радиуса галогена свойства НГ в ряду F — I монотонно изменяются (исключение составляет HF). Снижение прочности химической связи в молекулах НГ в ряду HF — HCl — HBr — HI находит отражение в уменьшении энтальпий диссоциации молекул НГ на атомы и в увеличении энтальпии и энергии Гиббса образования молекул НГ (см. табл. 8.12):




Как и в случае свободных галогенов, причиной падения прочности связи в ряду HF — HCl — HBr — HI является понижение степени перекрывания орбиталей атомов водорода и галогена:




Как видно из табл. 8.12, дипольный момент, характеризующий полярность связи в ряду HF — HCl — HBr — HI, уменьшается

Таблица 8.12. **Свойства водородгалогенидов**

| Характеристика | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| Стандартная энтальпия образования, кДж/моль | —271 | —92 | —36 | +27 |
| Стандартная энергия Гиббса, кДж/моль | —273 | —95 | —53 | +1,7 |
| Стандартная энтальпия диссоциации, кДж/моль | 566 | 432 | 360 | 298 |
| Межъядерное расстояние, пм | 92 | 127 | 141 | 161 |
| Дипольный момент, *D* | 6,4 | 3,4 | 2,6 | 1,3 |
| Температура плавления, К | 190 | 159 | 186 | 222 |
| Температура кипения, К | 292 | 188 | 206 | 238 |
| Степень ионизации 0,1 моль/л водного раствора НГ | 0,09 | 0,93 | 0,94 | 0,95 |

от 6,4 до 1,3$D$). Исходя из максимальной полярности HF ($\mu_c$ = = 6,4$D$), можно предположить: 1) растворимость водородгалогенидов в воде в этом ряду должна уменьшаться; 2) сила образующихся галогеноводородных кислот: HF (фтороводородная — плавиковая), HCl (хлороводородная — соляная), HBr (бромоводородная), HI (иодоводородная) также должна падать.

Однако из экспериментальных данных (см. табл. 8.12) следует, что степень ионизации $\alpha_и$, соответственно и сила кислот H—Г в ряду от F к I, наоборот, возрастают. Растворимость от HF к HCl падает, но от HCl к HI растет.

Причиной наблюдаемого изменения растворимости и силы водородгалогенных кислот является увеличение радиуса $Г^-$-ионов от $F^-$ к $I^-$ и уменьшение их гидратации.

При растворении газообразного HГ в воде происходит гидратация. При этом наблюдается разрыв полярной связи H—Г и образование гидратированных ионов (рис. 8.9). Гидратированные протоны $H^+(aq)$ и анионы $I^-(aq)$ оказываются изолированными друг от друга. Их взаимодействие становится чисто электростатическим. Но так как ионные радиусы в ряду $F^- — Cl^- — Br^- — I^-$ увеличиваются, то кулоновское взаимодействие между ионом гидроксония $H_3O^+$ и галогенид-ионами $Г^-$ в этом ряду уменьшается, что и приводит к увеличению степени ионизации $\alpha_и$ галогеноводородных кислот в ряду HF — HCl — HBr — HI (см. табл. 8.12). Исходя из тех же соображений, можно объяснить и изменение растворимости HГ в этом ряду.

Рассмотренный пример показывает, что правильный теоретический прогноз физико-химических свойств растворенных веществ возможен лишь при учете не только характеристик молекул этих веществ, но и их взаимодействия с растворителем.

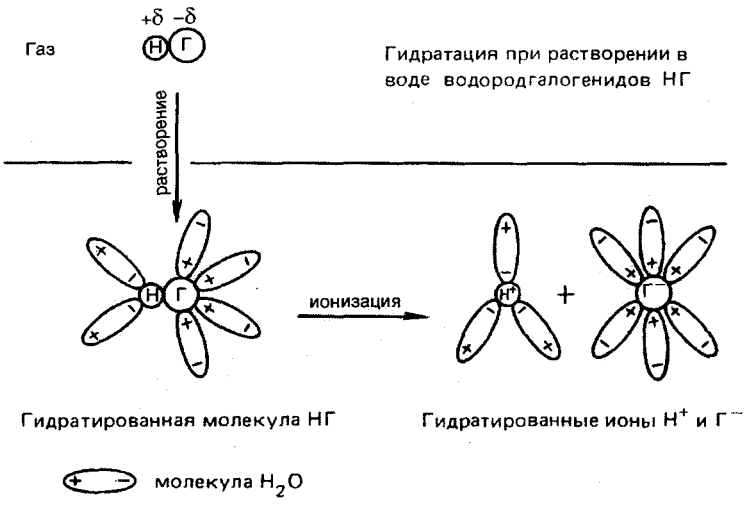



Рис. 8.9. Растворение газообразного водородгалогенида HГ в воде

По мере увеличения межъядерного расстояния в ряду HF—HCl—HBr—HI увеличивается восстановительная активность водородгалогенидов и галогеноводородных кислот.

Так, $O_2$ восстанавливается иодоводородной кислотой уже при обычной температуре:

$$O_2 + 4H^+ + 4I^- = 2H_2O + 2I_2; \quad E^\circ_{р\text{-}я} = 0{,}69 \text{ В}$$

Бромоводородная кислота взаимодействует с дикислородом медленнее, а соляная кислота вообще не окисляется дикислородом. Индифферентность аниона $Cl^-$ в кислой среде весьма существенна с точки зрения физиологии и медицины.

Используя индифферентность хлорид-иона, его вводят в состав многих лечебных препаратов. Водные растворы натрия хлорида — изотонический (мас. доля 0,9 %) и гипертонические (мас. доля 3—5—10 %) широко применяют в медицинской практике. Использование гипертонических растворов основано на законах осмоса.

Хлорид-ион присутствует в организме в макроколичествах. В форме соляной кислоты является необходимым компонентом желудочного сока. Соляная кислота играет важную роль в процессе пищеварения.

Желудочный сок (pH от 1 до 3) содержит катион $H^+$ и анионы $Cl^-$, $H_2PO_4^-$, $HSO_4^-$. Однако концентрация хлорид-ионов $Cl^-$ значительно превышает концентрацию других анионов. Поэтому говорят, что соляная кислота содержится в желудочном соке и ее массовая доля составляет около 0,3 %.

Для выработки соляной кислоты в желудке необходим NaCl — поваренная соль. Выделение соляной кислоты из клеток слизистой оболочки (рис. 8.10) желудка можно описать следующим уравнением:

$$H_2CO_3(\text{кровь}) + Cl^- \xrightarrow{\text{фермент}} HCO_3^-(\text{кровь}) + HCl(\text{желудок})$$

Соляная кислота желудочного сока необходима для перехода фермента пепсина в активную форму. Пепсин обеспечивает переваривание белков путем гидролитического рас-

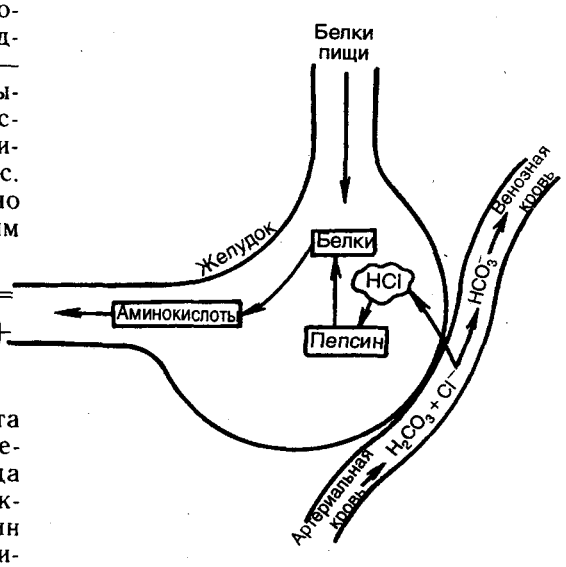



Рис. 8.10. Роль хлорид-ионов в переваривании белков

щепления пептидных связей (отсюда название фермента):

$$R—CO—NH—R_1 + H_2O \xrightarrow[HCl]{\text{пепсин}} RCOOH + R_1NH_2$$

**Кислородные кислоты хлора и их соли.** Среди кислородных соединений галогенов наибольшее значение для практического применения имеют кислородные кислоты хлора и их соли. Кислородные кислоты хлора значительно менее устойчивы, чем их соли.

Кислота состава HClO, где атомы хлора проявляют степень окисления +1, в свободном состоянии не выделена. Она называется *гипохлористой* (хлорноватистой), а соли ее — *гипохлоритами.* Гипохлористая кислота получается при взаимодействии хлора с водой:

$$Cl_2^0 + H_2O \rightleftarrows Cl^- + HClO + H^+; \quad E^\circ_{р\text{-}я} = 1{,}49\ В$$

При этом один из атомов молекулы хлора присоединяет электрон от другого атома и восстанавливается, а другой атом хлора, отдавая электрон, окисляется:




промежуточный комплекс

Реакция гидролиза хлора является обратимой и сильно смещена влево.

Кислота HClO настолько слабая ($K_a = 4 \cdot 10^{-8}$), что даже угольной кислотой вытесняется из растворов гипохлоритов:

$$NaClO + H_2O + CO_2 = NaHCO_3 + HClO$$

Степень гидролиза ($\alpha_г = \sqrt{K_г/c}$) хлора зависит от разбавления (см. гл. 3). Изменение общей концентрации хлора от 100 до 20 ммоль/л приводит к увеличению степени гидролиза $\alpha_г$ от 0,33 до 0,73. Таким образом, хлорная вода всегда содержит наряду с молекулами $Cl_2$ значительное количество HClO.

Гипохлористая кислота нестойка и даже в водном растворе распадается под действием света. Механизм распада можно представить в виде двух стадий:

$$HClO + h\nu = HCl + [O]$$
$$2O \rightarrow O_2$$

где [O] — монокислород, активная форма кислорода.

Гипохлористая кислота является очень сильным окислителем, именно ее образованием объясняется бактерицидное и отбеливающее действие хлорной воды. Выделяющийся при распаде HClO монокислород обесцвечивает красители и убивает микроорганизмы.

Гипохлористая кислота способна реагировать с органически-

ми соединениями RH (R — органический радикал) по следующим схемам:

$$RH + \overset{+1}{H}\overset{}{Cl}O = ROH + \overset{-1}{H}Cl$$

$$RH + \overset{+1}{H}ClO = RCl + H_2O$$

т. е. и как окислитель, и как хлорирующее вещество.

Например, HClO разрушает (денатурирует) белки, из которых состоят микроорганизмы. При этом хлор замещает атомы водорода пептидных связей белка:

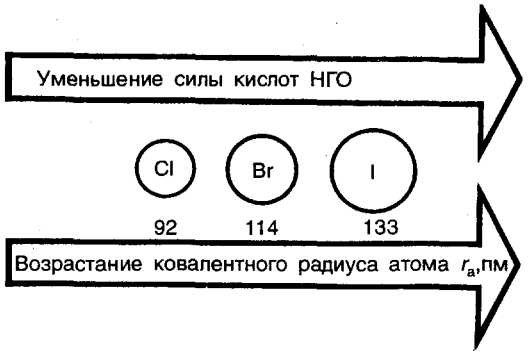
$$R{-}CO{-}NH{-}R_1 + \overset{+1}{H}ClO \rightarrow R{-}CO{-}NCl{-}R_1 + H_2O$$

В результате нарушается вторичная структура белков, что приводит к гибели микроорганизмов. Поэтому с целью обеззараживания воды можно применять ее хлорирование. Отсюда следует, что бактерицидное действие водных растворов хлора связано как с образованием монокислорода, так и с хлорирующим действием гипохлористой кислоты. Образующееся в хлорированной воде небольшое количество соляной кислоты безвредно, и такая вода пригодна для употребления.

Гипохлористая кислота более сильный окислитель, чем газообразный $Cl_2$. Это можно доказать экспериментально: сухой хлор менее эффективно отбеливает ткани, чем «сырой», содержащий HClO.

Бром и иод, проявляя степень окисления +1, образуют также кислородные кислоты HBrO (*гипобромистая*) и HIO (*гипоиодистая*).

Сила кислородсодержащих кислот в ряду Cl—Br—I уменьшается вследствие роста ковалентного радиуса атомов галогенов в этом ряду, что сопровождается ослаблением ковалентной связи О—Г:




Окислительные свойства НГО в ряду от Cl к I так же уменьшаются, а относительная устойчивость возрастает. Так, изменение $\Delta G^\circ$ при нагревании НГО или действии на них света

$$2HГO(р) = 2HГ(р) + O_2(г)$$

для HClO составляет —51,4 кДж, для HBrO равно —5,2 кДж, а для HIO равно +54,5 кДж.

Химизм антисептического и дезинфицирующего действия иода во многом аналогичен действию хлора. Так, иод, подобно хлору, замещает водородные атомы у атомов азота в молекулах белков микроорганизмов, что приводит к их гибели:

$$R—CO—NH—R_1 + I_2 \rightarrow R—CONI—R_1 + HI$$

В медицинской практике, в быту и промышленности находят применение соли гипохлористой кислоты, а также препараты хлора и иода, отщепляющие активные формы галогенов.

Если к хлорной воде добавить щелочь, то равновесие гидролиза хлора

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

сместится вправо (принцип Ле Шателье) вследствие нейтрализации гипохлористой и соляной кислот:

$$HCl + HClO + 2KOH = KCl + KClO + 2H_2O$$

или в ионном виде:

$$HClO + OH^- = OCl^- + H_2O$$

Полученный таким способом раствор калия хлорида и гипохлорита называется *жавелевой водой*. Она применяется для отбеливания тканей. Ее отбеливающие свойства обусловлены тем, что калий гипохлорит взаимодействует с углерода(IV) оксидом воздуха в присутствии воды:

$$KClO + H_2O + CO_2 = HClO + KHCO_3$$

или в ионном виде:

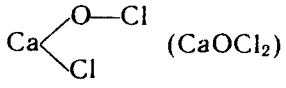
$$ClO^- + H_2O + CO_2 = HClO + HCO_3^-$$

т. е. образуется гипохлористая кислота, которая разрушает красящие вещества.

Действуя хлором на кальций(II) гидроксид, получают смесь, называемую *белильной* или *хлорной известью*:

$$2Ca(OH)_2 + 2\overset{0}{Cl_2} = Ca(\overset{+1}{Cl}O)_2 + 2H_2O + Ca\overset{-1}{Cl_2}$$

Ее можно рассматривать как смешанную соль соляной и гипохлористой кислот, которой отвечает следующая формула строения:




$(CaOCl_2)$

Хлорная известь — белый порошок с резким запахом, является сильным окислителем и применяется как дезинфицирующее, отбеливающее и дегазирующее средство.

Во влажном воздухе $CaOCl_2$ взаимодействует с углерод(IV) оксидом, постепенно выделяя гипохлористую кислоту, которая, как рассматривалось ранее, разлагается с образованием монокислорода. HClO выделяется также в результате гидролиза:

$$Ca(OCl)Cl + H_2O \rightleftarrows CaOH^+ + HClO + Cl^-$$

При действии на хлорную известь соляной кислотой происходит выделение свободного хлора:

$$Ca(OCl)Cl + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

Кислородсодержащая кислота $HClO_2$, в которой хлор проявляет степень окисления +3, называется *хлористой*, а ее соли — *хлориты*. Обычно эту кислоту получают действием серной кислоты на барий хлорит:

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = 2HClO_2 + BaSO_4$$

При нагревании гипохлористой кислоты легко протекает ее разложение с образованием *хлорноватой кислоты* $HClO_3$:

$$3HOCl = 2HCl + HClO_3$$

В молекуле хлорноватой кислоты атом хлора проявляет степень окисления +5. Соли хлорноватой кислоты называются *хлоратами*. Если не на холоду, а через горячий раствор щелочи, например KOH, пропускать хлор, то вместо KClO образуется $KClO_3$:

$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Продуктами реакции являются калий хлорид и калий хлорат — $KClO_3$ (бертолетова соль). Хлорноватая кислота в свободном состоянии не выделена, но в отличие от HClO и $HClO_2$ известны ее концентрированные растворы (до 40 %). Хлорноватая кислота является сильной кислотой ($pK_a = -1$). По окислительной активности $HClO_3$ уступает $HClO_2$.

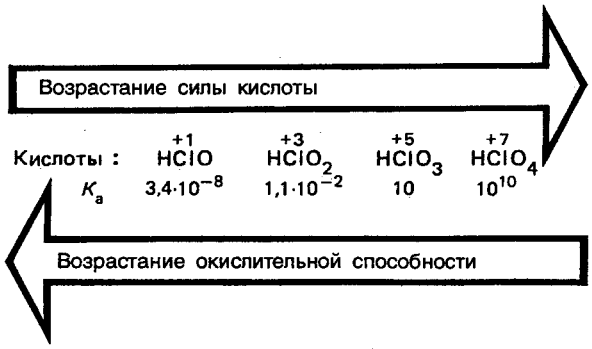
В больших количествах хлораты токсичны.

*Перхлорная (хлорная) кислота* $HClO_4$ (атом хлора имеет степень окисления +7) — бесцветная жидкость, способная взрываться, но ее водные растворы вполне устойчивы. Перхлорная кислота — самая сильная из всех известных кислот ($pK_a = -10$).

Окислительная активность $HClO_4$ меньше, чем у $HClO_3$, а кислотные свойства выражены сильнее. Соли хлорной кислоты — перхлораты в сухом состоянии являются мощными окислителями и используются для минерализации различных биоматериалов при определении содержащихся в них неорганических компонентов.

Сравнивая свойства кислородных кислот хлора, можно сделать следующие выводы:

по мере увеличения степени окисления хлора в ряду HClO— $HClO_2$ — $HClO_3$ — $HClO_4$ сила кислот увеличивается:




Такой характер изменения кислотных свойств объясняется тем, что по мере увеличения числа атомов кислорода в ряду HO—Cl, HO—ClO, HO—$ClO_2$, HO—$ClO_3$ прочность связи O—H ослабевает. Резкое возрастание силы кислот с увеличением числа атомов кислорода (увеличение числа связей Cl—O) можно объяснить оттягиванием электронной плотности от связи H—O на связь Cl—O.

Сравнение окислительных свойств кислородных кислот хлора показывает, что в ряду анионов $ClO^-$ — $ClO_2^-$ — $ClO_3^-$ — $ClO_4^-$ уменьшается окислительная способность. Такой характер изменения окислительной активности можно объяснить повышением устойчивости в указанном ряду анионов, обусловленной увеличением числа электронов, принимающих участие в образовании σ- и π-связей.

**Комплексные соединения галогенов.** Галогены входят в состав комплексных соединений как в качестве лигандов, так и комплексообразователей. Более склонны элементы VIIA-группы к комплексообразованию в качестве лигандов с ионами металлов. Обычно устойчивость галогенидных комплексов уменьшается в ряду F>Cl>Br>I, но для некоторых ионов металлов наблюдается обратный порядок.

Образование комплексных галогенидов имеет место и в живых организмах. Так, токсическое действие избытка фторид-ионов на организм связано с образованием фторидных комплексов с катионами металлов, входящих в активные центры ферментов E:

$$E—M^{n+} + F^- \rightarrow [E—M—F]^{n-1}$$

В результате блокирования свободной орбитали металла подавляется активность ферментов.

Важными комплексными соединениями галогенов, применяемых в медицине, являются противоопухолевые препараты (химиотерапия). Активными считаются *цис*-диаминдихлороплатина (II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ и *цис*-диаминтетрахлороплатина (IV) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

Известны комплексы, где комплексообразователем является галогенид-ион, а лигандами — молекулы галогенов. Такие комплексы состава $[Г \cdot (Г_2)_x]^-$ называются *полигалогенидами*. Так, увеличение растворимости молекулярного иода в воде в присутствии калия иодида связано с образованием комплексного иона:

$$I + I_2 \rightleftarrows [I(I_2)]^-$$

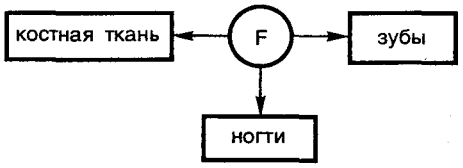
Диссоциация комплекса (реакция обратимая) обеспечивает присутствие в растворе полииодида элементного иода, обладающего бактерицидными свойствами. Поэтому в медицинской практике используют раствор иода с добавлением KI.

## 8.11. Биологическая роль p-элементов VIIA-группы. Применение их соединений в медицине

По содержанию в организме человека хлор (0,15 %) (см. табл. 5.3) относится к *макроэлементам*, в то время как остальные элементы этой группы являются *микроэлементами* (содержание $\sim 10^{-5}$ %). Галогены в виде различных соединений входят в состав тканей человека и животных. Хлор и иод относятся к незаменимым элементам, а остальные являются постоянными составными частями тканей.

В организме все галогены находятся в степени окисления —1, хлор и бром — в виде гидратированных ионов $Cl^-$ и $Br^-$, а фтор и иод — главным образом в связанной форме в составе некоторых биоорганических соединений. Вследствие уменьшения электроотрицательности в ряду $F^- — Cl^- — Br^- — I^-$ связь углерода с иодом наименее полярная. Поэтому иод находится в живых организмах в виде элементорганических соединений (со связью C—I).

**Фтор.** Масса фтора в организме человека составляет около 7 мг ($\sim 10^{-5}$ %). Соединения фтора концентрируются в костной ткани, ногтях, зубах. В состав зубов входит около 0,01 % фтора, причем большая часть приходится на эмаль, что связано с присутствием в ней труднорастворимого фторапатита $Ca_5(PO_4)_3F$. Недостаток фтора в организме приводит к кариесу зубов:




Интерес к биологическому действию фтора связан прежде всего с проблемой зубных болезней, так как фтор предохра-

няет зубы от кариеса. Минеральную основу зубных тканей — дентина составляют гидроксилапатит $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, хлорпатит $Ca_5(PO_4)_3Cl$ и фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$. Фторид-ион легко замещает гидроксид-ион в гидроксилапатите, образуя защитный эмалевый слой более твердого фторапатита:

$$Ca_5(PO_4)_3OH + F^- \rightleftarrows Ca_5(PO_4)_3F + OH^-$$

Кроме того, фторид-ионы способствуют осаждению кальция фосфата, тем самым ускоряя процесс реминерализации (образования кристаллов):

$$10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2F^- = 3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$$

Кариес зубов начинается с образования на поверхности зуба поврежденного участка эмали в виде пятна. Под действием кислот, вырабатываемых бактериями, происходит растворение гидроксилапатитной компоненты эмали:

$$Ca_5(PO_4)_3OH + 7H^+ = 5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O$$

Очень часто разрушению подвергается не внешняя поверхность зуба, покрытая слоем эмали, а внутренние участки дентина, обнаженные при повреждении эмали. Имеются предположения, что пока эмаль повреждена незначительно, введение натрия фторида способствует образованию фторапатита, облегчая реминерализацию начавшегося повреждения (рис. 8.11).

Обогащение питьевой воды фтором, т. е. фторирования воды с целью доведения содержания в ней фтора до нормы (1 мг/л), приводит к значительному снижению заболеваемости населения кариесом зубов. Фторирование питьевой воды осуществляется добавлением к ней определенного количества натрия фторида.

Натрий фторид NaF употребляют в медицинской практике

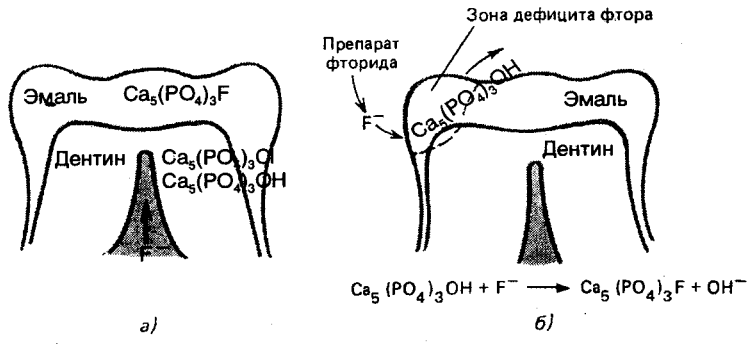



Рис. 8.11. Галогены — необходимая составная часть зубной ткани: *а* — образование защитного эмалевого слоя; *б* — лечение кариеса фторидами

в качестве местно действующего наружного средства. Применение NaF основано на образовании фторапатита:

$$\underset{\text{паста}}{NaF} + Ca_5(PO_4)_3OH \rightleftarrows NaOH + \underset{\text{зубная ткань}}{Ca_5(PO_4)_3F}$$

При этом происходит одновременно и подщелачивание среды ротовой полости, что способствует, по-видимому, нейтрализации кислот, вырабатываемых бактериями.

Вреден не только недостаток, но и избыток фтора. При содержании фтора в питьевой воде выше предельно допустимой нормы (1,2 мг/л) зубная эмаль становится хрупкой, легко разрушается и появляются другие симптомы хронического отравления фтором — повышение хрупкости костей, костные деформации и общее истощение организма. Возникающее в этом случае заболевание называется *флуорозом* (фторозом).

**Хлор.** В организме человека содержится примерно 100 г (2790 ммоль) хлора (мас. доля 0,15 %) (см. табл. 5.3). Хлорид-ионы играют важную биологическую роль. Они активируют некоторые ферменты, создают благоприятную среду для действия протолитических ферментов желудочного сока, обеспечивают ионные потоки через клеточные мембраны, участвуют в поддержании осмотического равновесия.

Хлорид-ион имеет оптимальный радиус для проникновения через мембрану клеток. Именно этим объясняется его совместное участие с ионами натрия и калия в создании определенного осмотического давления и регуляции водносолевого обмена. Суточная потребность натрия хлорида составляет 5—10 г. Как уже рассматривалось, NaCl необходим для выработки соляной кислоты в желудке. Помимо важной роли соляной кислоты в процессе пищеварения, она уничтожает различные болезнетворные бактерии (холеры, тифа).

Если в желудок с большим количеством воды попадают бактерии, то вследствие разбавления HCl не оказывает антибактериального действия, и бактерии выживают. Это приводит к заболеванию организма. Поэтому во время эпидемий особенно опасна сырая вода. При недостаточном количестве соляной кислоты в желудке повышается pH и нарушается нормальное пищеварение, что тяжело отражается на здоровье человека. При пониженной кислотности желудочного сока в медицинской практике используют разбавленный раствор соляной кислоты.

При воспалении желудка (гастрите), язвенной болезни секреция желудочного сока увеличивается, повышается его кислотность. Это заболевание требует специального лечения и обязательного уменьшения количества поваренной соли, потребляемой с пищей.

Жизненно необходимые хлорид-ионы не обладают токсическим действием, в то время как элементный хлор — высокотоксичный газ, применявшийся в первую мировую войну в качестве отравляющего вещества. Предельно допустимая концентрация газообразного хлора в воздухе 0, 001 мг/л.

**Бром.** Масса брома в организме человека составляет около 7 мг ($\sim 10^{-5}$ %). Он локализуется преимущественно в железах внутренней секреции, в первую очередь в гипофизе. Биологи-

ческая роль соединений брома в нормальной жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена.

Имеются данные, что соединения брома угнетают функцию щитовидной железы и усиливают активность коры надпочечников. При введении в организм бромид-ионов наиболее чувствительной оказывается центральная нервная система. Бромид-ионы равномерно накапливаются в различных отделах мозга и действуют успокаивающе при повышенной возбудимости. Иначе говоря, они способствуют восстановлению нарушенного равновесия между процессами возбуждения и торможения.

По ионному радиусу, электроотрицательности и другим физико-химическим характеристикам бром занимает промежуточное положение между хлором и иодом. Поэтому бромид-ионы могут замещать ионы $Cl^-$ и $I^-$ в организме. Примером такого взаимозамещения является замещение иода бромом при избытке брома в организме в гормонах щитовидной железы, что приводит к гипертиреоидизму.

В связи с тем, что в организме существует определенная динамическая связь между содержанием в нем бромид- и хлорид-ионов, повышенная концентрация бромид-ионов в крови нарушает равновесие и способствует быстрому выделению почками хлорид-ионов и наоборот (принцип Ле Шателье).

Бромид-ионы $Br^-$ легко всасываются в желудочно-кишечном тракте. Токсичность бромид-ионов невысока. Однако вследствие медленного выведения из организма — в течение 30—60 суток — они могут накапливаться (кумулировать), что приводит к развитию хронического отравления, которое называется «бромизмом».

При проявлении признаков хронического отравления бромом немедленно прекращают прием бромидных препаратов. Кроме того, вводят большое количество натрия хлорида (до 25 г в сутки), чтобы увеличить скорость выделения бромид-ионов (принцип Ле Шателье), и назначают обильное питье. В связи с различной индивидуальной чувствительностью дозировка препаратов брома меняется в пределах от 0,05 до 2,0 г.

**Иод** относится к числу незаменимых биогенных элементов, и его соединения играют важную роль в процессах обмена веществ. Имеются данные, что иод влияет на синтез некоторых белков, жиров, гормонов. В организме человека содержится около 25 мг ($4 \cdot 10^{-5}$ %) иода. Из общего количества иода в организме больше половины находится в щитовидной железе. Почти весь иод, содержащийся в этой железе, находится в связанном состоянии — в виде гормонов — и только около 1 % его находится в виде иодид-иона. Щитовидная железа способна концентрировать $I^-$ в 25 раз по сравнению с содержанием его в плазме. Щитовидная железа секретирует гормоны тироксин и триодтиронин.

Пониженная активность щитовидной железы (гипотиреоз) может быть связана с уменьшением ее способности накапливать иодид-ионы, а также с недостатком в пище иода (эндемический зоб).

При эндемическом зобе назначают препараты иода: калий иодид KI или натрий иодид NaI в дозах, соответствующих суточной потребности человека в иоде (0,001 г калия иодида). В районах, где имеется дефицит иода, для профилактики эндемического зоба добавляют к поваренной соли NaI или KI (I — 2,5 г на 100 кг).

При повышенной активности щитовидной железы (гипертиреоз) вследствие избыточного синтеза тиреоидных гормонов наблюдается ненормально увеличенная скорость метаболических процессов.

Представляется парадоксальным, что KI применяют и при гипотиреозе (эндемический зоб), и при гипертиреозе. При эндемическом зобе иодид-ион используют для синтеза гормонов, в то время как при гипертиреозе иодид-ион тормозит иодирование тирозина иодом.

При неэффективности указанных препаратов для лечения гипертиреоза применяют препарат радиактивного иода $^{131}I$, излучение которого разрушает фолликулы щитовидной железы и уменьшает тем самым избыточный синтез гормонов.

NaI и KI используют также как отхаркивающие средства при воспалительных заболеваниях дыхательных путей.

Таким образом, все *p*-элементы VIIA-группы физиологически активны, а хлор и иод незаменимы для жизнедеятельности организма. Очевидно, что фтор также можно считать элементом, необходимым для нормального функционирования живых организмов.

В организме галогены взаимозамещаемы, при этом наблюдаются как случаи синергизма, так и антагонизма.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

### IIIA-группа

1. Как меняются неметаллические свойства с увеличением порядкового номера элемента?
2. Почему для элементов IIIA-группы более характерна степень окисления +3, а не +1?
3. На чем основано антисептическое действие ортоборной кислоты?
4. Напишите гидролиз натрия тетрабората. Связан ли этот процесс с фармакологическим действием препарата?
5. Полифенолы являются ингибиторами роста растений. Почему при введении бора в почву подавляется действие полифенолов?
6. Напишите реакции, доказывающие амфотерность $Al_2O_3$ и $Al(OH)_3$.
7. Алюминий фосфат $AlPO_4$ плохо растворим в воде. Какую роль в жизнедеятельности играет образование этого фосфата в организме?
8. Какая химическая реакция лежит в основе фармакологического действия солей алюминия?
9. На чем основано применение жженых квасцов в качестве высушивающего средства при потливости ног?
10. В каких органах концентрируются бор и алюминий в организме?
11. Почему ион $Al^{3+}$ оказывает воздействие на ферментативные процессы?
12. Почему галлий легко захватывается костной тканью?
13. Какая химическая реакция лежит в основе токсического действия иона $Tl^+$?
14. Объясните, почему ионы $Tl^+$ и $K^+$ являются синергистами.

### IVA-группа

15. Какие степени окисления проявляют элементы IVA-группы?
16. Какие соединения образует кремний с кислородом?
17. Чем объясняются уникальные свойства углерода?

**18.** К каким заболеваниям может привести отравление $CO_2$ (концентрация $CO_2$ свыше 10 %)?

**19.** Для чего применяют сжиженный $CO_2$?

**20.** На чем основано применение $NaHCO_3$ и $CaCO_3$ в качестве антацидных средств?

**21.** Какие химические реакции протекают при «схватывании» силикат-цемента?

**22.** Чем объясняется токсическое действие CO?

**23.** Как можно объяснить применение восстановленного железа в качестве антидота при отравлении CO?

**24.** Какая химическая реакция лежит в основе токсического действия иона $Pb^{2+}$?

**25.** В каких органах концентрируется кремний в организме?

**26.** Почему пломбы, содержащие олово, малотоксичны?

**27.** На чем основано применение олова фторида $SnF_2$ как средства против кариеса зубов?

**28.** Напишите электронную конфигурацию атома углерода.

**29.** Объясните снижение характерных степеней окисления в ряду C — Si — Ge — Sn — Pb.

## VA-группа

**30.** Какие степени окисления проявляет азот в своих соединениях?

**31.** Какие орбитали атома азота принимают участие в образовании химической связи с другими элементами в соединениях $NH_3$, $NH_4Cl$?

**32.** На чем основано применение аммония хлорида в качестве мочегонного средства?

**33.** Какие молекулы и ионы существуют в водном растворе аммиака?

**34.** Приведите примеры реакций, которые характеризуют аминокислоты как производные аммиака.

**35.** Каковы предполагаемые причины токсического действия аммиака на мозг?

**36.** Напишите формулы всех оксидов азота. Какие оксиды азота являются кислотообразующими? Какой из оксидов азота находит применение в качестве наркоза?

**37.** Какая химическая реакция лежит в основе токсического действия нитритов?

**38.** Напишите электронную конфигурацию атома фосфора.

**39.** Чем обусловлена токсичность белого фосфора?

**40.** В состав каких биомолекул организма входит фосфор?

**41.** Какой состав имеют фосфор (III) и фосфор (V) оксиды? Каковы их структуры?

**42.** Напишите координационные формулы фосфористой, ортофосфорной кислот.

**43.** Изобразите пространственное строение аниона $АТФ^{4-}$

**44.** Напишите гидролиз АТФ и АДФ.

**45.** Объясните, почему электронодонорные свойства фосфин проявляет в меньшей степени, чем аммиак.

**46.** Какие характерные степени окисления проявляют мышьяк, сурьма и висмут?

**47.** Какие оксиды и кислоты образует мышьяк?

**48.** Объясните токсическое действие на живые организмы соединений мышьяка.

**49.** Приведите примеры применения $As_2O_3$ в медицинской практике.

**50.** Какое электронное строение имеет атом висмута?

**51.** Напишите следующее химическое уравнение:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O =$$

**52.** Дайте сравнительную характеристику элементов VA-группы.

**53.** Как происходит круговорот азота в биосфере?

**54.** Почему присутствие азота в крови может быть причиной развития кессонной болезни?

**55.** Приведите примеры синергизма мышьяка и сурьмы.

**56.** Почему соединения Sb(III) и Bi(III) малотоксичны?

### VIA-группа

**57.** Напишите электронную конфигурацию и дайте сравнительную характеристику элементов VIA-группы.

**58.** Какие степени окисления проявляют элементы VIA-группы в соединениях?

**59.** Напишите реакции, показывающие, что окислительная активность озона выше, чем у кислорода.

**60.** Приведите примеры жизненных процессов, протекающих при обязательном участии кислорода.

**61.** Дайте сравнительную характеристику оксидов элементов второго периода.

**62.** Как изменяются основные свойства гидроксидов щелочных металлов в группе Li — Na — K — Rb — Cs?

**63.** Приведите примеры оксигенильных комплексов, играющих важную биологическую роль в организме.

**64.** На чем основано применение озона для стерилизации питьевой воды и воды плавательных бассейнов?

**65.** Приведите примеры биологически важных серосодержащих соединений.

**66.** На чем основано применение серы осажденной при лечении кожных заболеваний?

**67.** Почему диводородсульфид является токсичным соединением для живых организмов?

**68.** Допишите уравнение реакции

$$H_2S + HClO_3 =$$

**69.** Почему тиолсодержащие ферменты необратимо отравляются ионами $Cu^{2+}$ и $Ag^{+}$?

**70.** Какие кислородные соединения образует сера?

**71.** Какие соли образуются при пропускании $SO_2$ в раствор щелочи?

**72.** Какой возможен механизм противотоксического действия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ при отравлении соединениями ртути, свинца, синильной кислотой?

**73.** Рассмотрите, как изменяется сила кислородсодержащих кислот серы, селена и теллура.

**74.** Какие соли серной кислоты применяют в медицинской практике?

**75.** Что обусловливает взаимозамещаемость селена и серы в соединениях?

**76.** Существует ли взаимосвязь между содержанием кислорода в организме и фагоцитарными функциями организма?

**77.** Рассмотрите медицинское применение кислорода.

**78.** Почему серосодержащие аминокислоты применяют для защиты организма от радиационных поражений?

**79.** Какую роль играет серная кислота в выведении из организма чужеродных веществ?

**80.** В каких органах концентрируется селен в организме?

**81.** К чему приводит недостаток селена в пище животных?

**82.** Приведите примеры ферментов, содержащих селен.

**83.** Какова биологическая роль селена в организме?

### VIIA-группа

**84.** Напишите электронную конфигурацию атомов элементов VIIA-группы. Какие степени окисления характерны для хлора?

**85.** Как изменяются кислотные, окислительные свойства и устойчивость в ряду кислородсодержащих кислот: $HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$?

**86.** Что называется хлорной водой? Чем обусловлено бактерицидное и отбеливающее действие хлорной воды?

**87.** Объясните, как меняется сила кислородсодержащих кислот НГО в ряду Cl — Br — I.

**88.** В виде каких ионов галогены присутствуют в организме?

**89.** Как изменяются энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность в VIIA-группе: F — Cl — Br — I — At?

**90.** Объясните, почему в ряду F — I сила кислот НГ возрастает.

**91.** Какова биологическая роль фтора, хлора и иода в организме?

**92.** Напишите химическое уравнение, выражающее механизм выделения соляной кислоты из клеток слизистой оболочки желудка.

**93.** Какие неорганические соединения хлора, фтора, брома и иода применяют в медицине?

**94.** Каков механизм токсического действия избытка фторид-ионов на организм?

**95.** Какие комплексные соединения хлора применяют при лечении рака?

**96.** Почему в медицинской практике используют раствор иода с добавлением KI?

**97.** Какие галогены относятся к незаменимым элементам?

**98.** Напишите реакцию, объясняющую применение NaF и зубной пасты, содержащей NaF, как средств, повышающих сопротивляемость зубов к кариесу.

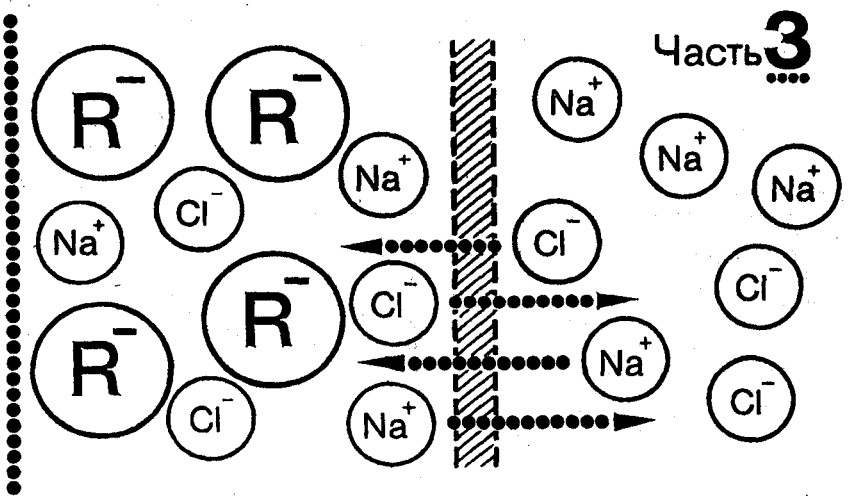
**99.** В каких органах концентрируются преимущественно фтор, бром и иод в организме?

**100.** На чем основано введение в организм больших количеств NaCl при отравлении бромом?

**101.** Почему калий иодид KI применяют как при гипертиреозе, так и при гипотериозе?

**102.** Какими галогенами можно вытеснить бром из растворов калия бромида? Напишите соответствующие уравнения реакций.

**103.** Почему стандартные ОВ-потенциалы уменьшаются от фтора к иоду?




# Кинетика и термодинамика сложных процессов

## Глава 9

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КИНЕТИКИ БИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Проработав эту главу, вы должны научиться:**

описывать протекание химических превращений во времени с помощью кинетических кривых и кинетических уравнений;

характеризовать приведенные ниже понятия и объяснять соотношения между ними: а) механизм реакции; б) скорость реакции; в) константа скорости реакции; г) энергия активации реакций; д) положительный и отрицательный катализатор, фермент; е) простая, сложная, последовательная, конкурентная, цепная, сопряженная реакции;

характеризовать экспериментальные методы изучения протекания реакций во времени;

описывать с помощью кинетических кривых изменение во времени количества лекарства в организме;

с помощью уравнения Михаэлиса — Ментен количественно характеризовать ферментативные реакции;

прогнозировать влияние на скорость реакций концентрации реагентов, температуры, катализаторов, pH.

## 9.1. Основные понятия

Химическая термодинамика, как показано в предыдущих разделах, позволяет предсказывать направление самопроизвольного протекания реакций и глубину превращений в зависимости от условий, если известно соответствующее изменение энергии Гиббса $\Delta G$. Однако термодинамика ничего не говорит о том, как быстро будет протекать предсказываемое самопроизвольное превращение. В этом проявляется *ограниченность термодинамического подхода.*

Наглядным примером может служить подробно рассмотренный ранее процесс взаимодействия глюкозы с дикислородом. Стандартная энергия Гиббса этой реакции очень велика $\Delta G_{гл} = -2880$ кДж/моль, т. е. $\Delta G_{гл} \ll 0$, и с термодинамической точки зрения данная реакция очень выгодна. Недаром в процессе биологической эволюции эта реакция была отобрана в качестве основного источника энергии для обеспечения жизнедеятельности высших организмов. Однако из повседневного опыта хорошо известно, что чистая глюкоза как в твердом состоянии, так и в растворах в присутствии кислорода воздуха сохраняется весьма долго без заметного изменения исходного количества, т. е. реакция практически не идет.

Таким образом, термодинамика предсказывает лишь возможность протекания процесса. На вопрос о том, как быстро осуществится эта возможность, отвечает кинетика.

Для решения задач химической кинетики все реакции подразделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*, так как характер протекания процесса в значительной мере зависит от этого признака.

Примером гомогенной реакции в газовой фазе может служить взаимодействие водорода и иода с образованием водородиодида:

$$H_2(г) + I_2(г) = 2HI(г)$$

Реакция серебра нитрата с натрием хлоридом, протекающая в растворе с образованием твердого осадка серебра хлорида, является жидкофазной гомогенной реакцией:

$$AgNO_3(р) + NaCl(р) = AgCl(т) + NaNO_3(р)$$

Широко известная реакция металлического цинка с раствором водородхлорида

$$Zn(т) + 2HCl(р) = H_2(г) + ZnCl_2(р)$$

используемая для получения водорода в лаборатории, представляет собой типичную гетерогенную реакцию.

Приведенные примеры наглядно показывают, что отнесение рассматриваемой реакции к гомогенной или к гетерогенной определяется лишь агрегатным состоянием реагентов и не зависит от агрегатного состояния продуктов реакции.

**Реакция является гомогенной, если реагирующие вещества находятся в одной фазе, а если в разных фазах — гетерогенной.**

При рассмотрении биохимических превращений, протекающих в живом организме, не всегда просто решить, к какому типу относится та или иная реакция.

Например, жизненно необходимая реакция образования оксигемоглобина

$$Hb(p) + O_2(p) = HbO_2(p)$$

обеспечивает снабжение тканей животных кислородом, поступающим в легкие в газообразном состоянии. Эта реакция гомогенная, так как и гемоглобин и кислород находятся в одной и той же клеточной жидкости эритроцитов в растворенном состоянии.

Большое число биохимических превращений протекает внутри биологических мембран или на их поверхности. В частности, отдельные стадии биоокисления глюкозы связаны с мембранами клеточных органелл — митохондрий. Здесь решение вопроса о гомогенности или гетерогенности реакций зависит от того, к какой фазе относятся мембраны.

Характер протекания химического превращения во времени при различных условиях существенно зависит от механизма, с помощью которого осуществляется это превращение. Механизм — слово греческого происхождения, обозначающее устройство машины. В этом слове отражается механистический подход к явлениям природы. В современной кинетике оно имеет иной смысл, который будет раскрыт ниже. По механизму все реакции подразделяют на простые и сложные.

**Реакция называется простой, если продукт образуется в результате непосредственного взаимодействия молекул (частиц) реагентов.**

В рассмотренной выше реакции серебра нитрата с натрием хлоридом образование серебра хлорида осуществляется в акте непосредственного взаимодействия ионов:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

Простые реакции называются также *одностадийными*, т. е. протекающими в одну стадию. Часто такая стадия называется элементарным актом.

**Реакция называется сложной, если конечный продукт получается в результате осуществления двух и более простых реакций (элементарных актов) с образованием промежуточных продуктов.**

Все биохимические реакции — сложные. Типичной сложной реакцией является окисление глюкозы дикислородом в процессе клеточного дыхания. В этом процессе углерод диоксид и вода образуются из глюкозы в результате более двух десятков простых реакций с таким же числом промежуточных продуктов.

Изучение различных реакций показывает, что скорость превращения может меняться в ходе реакции, т. е. скорость является функцией времени: $v = v(t)$.

Поэтому вместо средней величины $\bar{v}$ применяют более точную

характеристику быстроты химического превращения — *мгновенную скорость* или просто *скорость химической реакции*:

$$v_n = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{dn}{dt}, \qquad (9.1)$$

где $\frac{dn}{dt}$ — производная по времени $t$ от функции $n(t)$.

Данные определения скорости справедливы как для гомогенных, так и для гетерогенных реакций. Однако быстроту гомогенных превращений удобнее характеризовать величиной

$$v = \pm \frac{dc}{dt}, \qquad (9.2)$$

где $c(t)$ — концентрация реагента или продукта, зависящая от времени; $dc/dt$ — производная концентрации по времени.

Естественно, что скорости $v_n$ и $v$ связаны между собой. Действительно,

$$n = cV, \qquad (9.3)$$

где $V$ — объем реакционной смеси. Следовательно,

$$v_n = \frac{dn}{dt} = V\frac{dc}{dt} = Vv, \qquad (9.4)$$

т. е. для гомогенных реакций величина $v_n$ пропорциональна $v$. Коэффициент пропорциональности равен объему $V$.

Единица измерения скорости реакции $v$ в СИ 1 моль/(л·с). В практике биохимических исследований наряду с молярной концентрацией (моль/л) применяют концентрации по массе (мг/100 мл), по массовой доле (%/100 мл) и др. Единицами измерения скорости будут, соответственно, мг/(100 мл·с), %/(100 мл·с) и др. Например, количество осевших эритроцитов $N_э$ из исследуемой пробы крови можно измерить, определяя их массу $m_э$. Однако в клинике удобнее измерять высоту столбика $h$ (мм) осевших в капилляре эритроцитов. Очевидно, что при прочих равных условиях масса $m_э$ пропорциональна высоте $h$.

Скорость оседания эритроцитов (СОЭ) измеряется, соответственно, в единицах мм/ч. Таким образом, в зависимости от конкретного метода измерения скорость может выражаться в различных единицах. Но всегда надо уметь перевести их в единицы СИ.

На основе рассмотренных понятий химическую кинетику определяют как науку о скоростях протекания химических превращений и механизмах этих превращений.

## 9.2. Методы измерения скорости реакций

Для экспериментального измерения скорости химических реакций необходимо иметь данные о количестве или концентрации

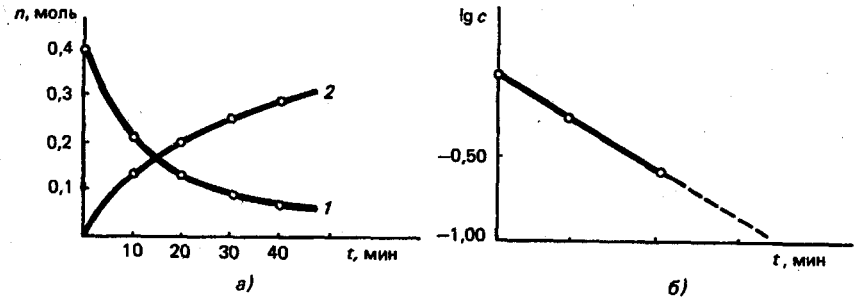



Рис. 9.1. Кинетика реакции Zn (т) + HCl (р)

участвующих в реакции веществ в различные моменты времени. Полученные данные представляют в виде табл. 9.1 или в виде графика — кинетической кривой (рис. 9.1).

Таблица 9.1. **Убыль реагента HCl и накопление продукта $H_2$ в реакции** $Zn\ (т) + 2HCl\ (р) = ZnCl_2\ (р) + H_2\ (г)$

| $t$, ° | $n(HCl)$, моль | $n(H_2)$, моль | $c(HCl)$, моль/л | $\lg c(HCl)$ |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,35 | 0,000 | 1,00 | 0,00 |
| 600 | 0,19 | 0,080 | 0,55 | —0,26 |
| 1200 | 0,10 | 0,125 | 0,30 | —0,52 |
| 1800 | 0,06 | 0,145 | 0,16 | —0,80 |

Примечание. $c(HCl) = c_0 e^{-k_1 t}$; $c_0 = 1$ моль/л; $k_1 = 0{,}001$ $с^{-1}$.

Экспериментальные методы химической кинетики подразделяют на химические, физические и биохимические в зависимости от способа измерения количества вещества или его концентрации в ходе реакции.

К химическим относятся методы кинетики, основанные на традиционных способах количественного химического анализа — титрометрических, гравиметрических и др.

В реакции $2HCl + Zn = H_2 + ZnCl_2$ данные по измерению концентрации HCl во времени получены хорошо известным методом кислотно-основного титрования, т. е. химическим методом. Количество выделившегося водорода в той же реакции нетрудно определить по объему (волюметрия) или по давлению (манометрия), т. е. физическими методами. Изменение количества HCl в той же реакции можно измерять по величине водородного показателя pH с помощью pH-метра, т. е. физико-химическим методом.

В реакции $HCl + Zn$ по мере убывания HCl нарастает количество $H_2$. После 10 мин протекания реакции $H_2$ стало 0,08 моль, а HCl — 0,2 моль; через 20 мин HCl уже стало 0,1 моль, а $H_2$ — 0,125 моль, а через 30 мин HCl — 0,06 моль, а $H_2$ — 0,145 моль.

Из этих данных следует, что в интервале от 0 до 15 мин средняя скорость убыли равна $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с); в интервале от 15 до 20 мин средняя скорость становится равной $10^{-5}$ моль/(л·с).

В современной экспериментальной кинетике к числу наиболее широко применяемых *физических* методов относятся различные

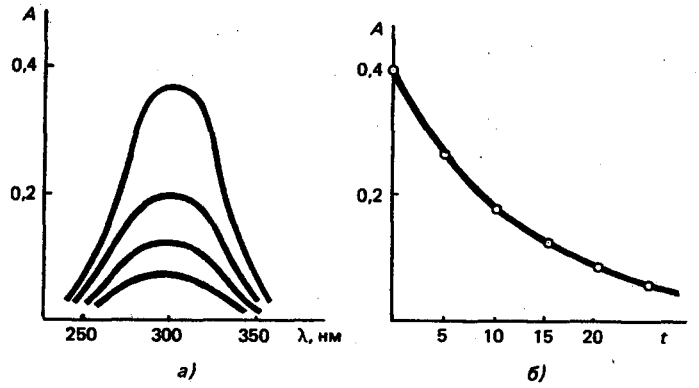



Рис. 9.2. Изменение спектра поглощения раствора уратов в реакции с уриказой (*а*) и зависимость поглощения от времени (*б*)

спектральные методы. Эти методы основаны на измерениях, как правило, спектров поглощения реагентов или продуктов в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. Широко используют также спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Как известно из физики, спектр поглощения представляет собой зависимость количества поглощенной системой световой энергии от длины волны или другого параметра, например волнового числа. Применение спектральных методов основано на том, что поглощение пропорционально количеству вещества или его концентрации в системе (закон Ламберта — Бэра). Существенным преимуществом спектральных методов перед химическими является то, что измерения количества вещества или концентрации проводятся непосредственно в ходе реакции. В цитологии они могут использоваться даже для кинетических исследований на живых культурах.

На рис. 9.2. приведены ультрафиолетовые спектры солей мочевой кислоты — уратов — в пробе крови. На оси ординат отложена оптическая плотность $A$, на оси абсцисс — длина волны. Максимум оптической плотности пропорционален концентрации уратов. Как известно, повышенное содержание уратов в крови является одним из диагностических признаков подагры — тяжелого заболевания суставов. В раствор, содержащий пробу крови, добавляют фермент уриказу. Под действием этого фермента в присутствии кислорода воздуха мочевая кислота окисляется и соответственно со временем уменьшается максимум оптической плотности в спектре поглощения. По скорости изменения максимума определяют содержание мочевой кислоты.

## 9.3. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции

Изучение различных кинетических кривых показывает, что скорость уменьшения концентрации реагента со временем падает. Действительно, тангенс наклона касательной со временем уменьшается, а следовательно, уменьшается пропорциональная ему скорость. Наблюдаемое падение скорости, очевидно, связано с уменьшением концентрации реагентов. Кинетические исследова-

ния подтверждают правильность этого предположения, выражаемого в наиболее общем виде с помощью закона действующих масс для скорости.

Для реакций

$$aA + bB + ... \rightarrow cC + dD + ...$$

зависимость скорости от концентрации реагирующих веществ может быть представлена в виде

$$v = kc_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}, \qquad (9.5)$$

где $v$ — скорость реакции; $c_A$, $c_B$ — концентрации реагентов A и B; $k$ — коэффициент, не зависящий от концентрации реагирующих веществ, называемый *константой скорости;* $\nu_A$ и $\nu_B$ — постоянные, не зависящие от концентрации числа, называемые *показателями порядка реакции* по реагентам A и B. Сумма $\nu_A + \nu_B = \nu$ называется *суммарным (общим) порядком реакции.*

Зависимость (9.5) выражает закон действующих масс для скорости.

Особо следует отметить, что в отличие от закона действующих масс для равновесия (см. раздел 2.4), в данном случае показатели порядка $\nu_A$ и $\nu_B$ по реагентам равны стехиометрическим коэффициентам $a$ и $b$ только для простых реакций. Для сложных реакций показатели $\nu_A$ и $\nu_B$ не равны стехиометрическим коэффициентам и могут быть определены только экспериментально. Обычно они имеют значение в пределах от 0 до 2 и могут быть целыми, дробными и даже отрицательными. К сложным относятся все каталитические, в частности, ферментативные реакции. Сложные реакции называются также многостадийными.

**Кинетическим механизмом сложной реакции называется совокупность стадий, через которые осуществляется эта реакция.**

В любом химическом превращении количество реагентов $n_A$ убывает. Например, в приведенных выше реакциях убывает количество $I_2$, $AgNO_3$, Zn, HCl, Hb. В соответствии с законом сохранения вещества количество продуктов (HI, AgCl, $ZnCl_2$, $HbO_2$) $n_D$ в тех же реакциях при этом возрастает.

Таким образом, количество реагентов $n_A$ или продуктов $n_D$ представляет собой с математической точки зрения функции времени: $n_A = n_A(t)$, $n_D = n_D(t)$. Графики, изображающие эти функции, называются *кинетическими кривыми* (см. рис. 9.1).

**Скорость химической реакции является количественной мерой быстроты протекания химического превращения во времени.**

Пусть в реакции $A + B \rightarrow C + D$ за промежуток времени $\Delta t = t_2 - t_1$ количество реагента A уменьшилось на $\Delta n_A = n_{A2} - n_{A1}$ или, соответственно, количество продукта D возросло на $\Delta n_D = n_{D2} - n_{D1}$. Тогда *средняя скорость* химической реакции измеряется приращением количества A или D в единицу времени:

$$\bar{v}_A = \frac{\Delta n_A}{\Delta t} = \frac{n_{A2} - n_{A1}}{t_2 - t_1};$$

$$\bar{v}_D = \frac{\Delta n_D}{\Delta t} = \frac{n_{D2} - n_{D1}}{t_2 - t_1},$$

где $n_{A1}$, $n_{D1}$ — количество A и D в момент $t_1$, моль; $n_{A2}$, $n_{D2}$ — количество A и D в момент $t_2$, моль.

Из определения следует, что единицей измерения скорости химической реакции является 1 моль/с. В дальнейшем для краткости индекс реагента или продукта (A, D) будет опускаться, но из текста ясно, по какому веществу определяется скорость реакции.

При представлении концентрационной зависимости скорости в виде закона действующих масс (9.5) предполагается, что скорость зависит только от концентрации реагентов A, B, ... .

Из рассмотренных выше примеров реакция цинка с хлороводородом сложная, имеет первый порядок по концентрации HCl ($\nu_{HCl} = 1$) и не зависит от концентрации цинка ($\nu_{Zn} = 0$). Реакция гемоглобина с дикислородом простая, имеет первый порядок и по Hb, и по $O_2$, а общий порядок $\nu = \nu_{Hb} + \nu_{O_2} = 2$.

Для простых реакций суммарный порядок равен числу молекул, участвующих в элементарном акте, и называется *молекулярностью реакции.* Для реакции гемоглобина с дикислородом молекулярность равна двум.

### 9.4. Уравнения кинетики реакций

Если выражение закона действующих масс для данной реакции известно, функциональная зависимость концентрации участвующих в реакции веществ от времени $c(t)$ может быть получена в аналитическом виде. Соответствующая функциональная зависимость называется *уравнением кинетики* рассматриваемой реакции.

Наиболее простой вид имеет уравнение кинетики реакции первого порядка. Например, экспериментальное изучение реакции цинка с водородхлоридом в растворе позволяет представить полученные данные (табл. 9.1) в виде

$$dc/dt = -k_1 c, \qquad (9.6)$$

где $c$ — концентрация водородхлорида, моль/л; $k_1$ — константа скорости.

Выражение (9.6) представляет собой линейное дифференциальное уравнение первого порядка. Его интегрирование дает уравнение кинетики реакции первого порядка

$$c = c_0 e^{-k_1 t}. \qquad (9.7)$$

Таким образом, зависимость концентрации реагента от времени описывается в данном случае показательной (экспоненциальной) функцией. Очевидно, что график этой функции представляет собой теоретическую кинетическую кривую реакции первого порядка.

Теоретическая зависимость (9.7) позволяет заранее рассчитать концентрацию реагента в любой интересующий исследователя момент времени, если известна константа скорости $k_1$ и начальная концентрация $c_0$. Следовательно, имеется возможность *прогнозировать протекание реакции во времени.*

Экспериментальные кинетические кривые также дают возможность предсказывать протекание реакции, но лишь для изученных начальной концентрации и интервала времени. В этом проявляется одно из преимуществ теоретического описания. Кроме того, теоретическое уравнение (9.7) подсказывает удобный способ обработки экспериментальных данных с целью определения порядка реакции и расчета константы скорости.

Логарифмируя выражение (9.7), получают

$$\ln c = \ln c_0 - k_1 t \qquad (9.8)$$

или после перехода к десятичным логарифмам

$$\lg c = \lg c_0 - \frac{k_1}{2{,}3} t. \qquad (9.9)$$

Из выражения (9.9) следует, что график зависимости логарифма концентрации реагента $\lg c$ от времени $t$ (так называемые полулогарифмические координаты) для реакции первого порядка представляет собой прямую линию. Тангенс наклона прямой равен $k_1/2{,}3$, откуда нетрудно рассчитать значение константы $k_1$.

По аналогичной схеме находят уравнение кинетики реакции произвольного порядка.

Например, из экспериментальных данных по изучению скорости оседания эритроцитов (СОЭ) следует, что агглютинация эритроцитов описывается уравнением

$$-\frac{dc_э}{dt} = k_2 c_э^2, \qquad (9.10)$$

где $c_э$ — концентрация эритроцитов в плазме, $л^{-1}$; $k_2$ — константа скорости.

Выражение (9.10) представляет собой линейное дифференциальное уравнение первого порядка второй степени по концентрации $c_э$. Его интегрирование дает уравнение кинетики реакции второго порядка

$$c_э^0 = \frac{c_э^0}{1 + k_2 c_э^0 t}, \qquad (9.11)$$

где $c_э^0$ — начальная концентрация эритроцитов.

Таким образом, зависимость концентрации эритроцитов в плазме от времени описывается рациональной дробной функцией (уравнение гиперболы). Очевидно, что, как и в рассмотренном выше примере, график этой функции представляет собой теоретическую кинетическую кривую реакции второго порядка.

На основе теоретического уравнения кинетики (9.11) получают удобный способ графической обработки экспериментальных данных для реакции второго порядка. С этой целью уравнение (9.11) преобразуют к виду

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c^0} + k_2 t. \qquad (9.12)$$

Из выражения (9.12) следует, что график зависимости обратной концентрации реагента $1/c$ от времени $t$ для реакции второго порядка — прямая линия.

| $t$, мин | 0 | 10 | 20 | 30 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|
| $c_э$, $л^{-1}$ | $1{,}00 \cdot 10^{12}$ | $0{,}50 \cdot 10^{12}$ | $0{,}33 \cdot 10^{12}$ | $0{,}25 \cdot 10^{12}$ | $0{,}17 \cdot 10^{12}$ |
| $t$, мин | 60 | | | | |
| $c_э$, $л^{-1}$ | $0{,}14 \cdot 10^{12}$ | | | | |

Эти данные представлены на рис. 9.3 для реакции агглютинации эритроцитов. Экспериментальные точки для зависимости (9.12) находятся на одной прямой, что согласуется с законом второго порядка для СОЭ. Тангенс наклона прямой равен $k_2 = 10^{-13}$ л/мин.

Важной количественной характеристикой протекания реакций во времени является *время полупревращения* $t_{1/2}$ реагента. Эта величина определяется промежутком времени, в течение которого начальное количество реагента $n_0$ или его начальная концентрация $c_0$ уменьшаются в ходе реакции в два раза, т. е. наполовину.

Если уравнение кинетики реакции известно, время полупревращения нетрудно выразить через константу скорости. Для этого в уравнение кинетики подставляют значения $t = t_{1/2}$ и $c = c_0/2$. В результате из уравнения кинетики реакции первого порядка (9.7) получают

$$t_{1/2} = 0{,}69/k_1. \qquad (9.13)$$

Из уравнения кинетики реакции второго порядка (9.12) соответственно получают

$$t_{1/2} = \frac{1}{c_0 k_2}. \qquad (9.14)$$

В метаболических превращениях, как правило, участвует несколько реагентов: субстраты, ферменты, коферменты, кофакторы. Часто не все участвующие в реакции вещества известны. Поэтому за ходом превращения следят по изменению количества или концентрации одного, реже двух реагентов или продуктов. В таких случаях выражение скорости через концентрацию неизвестно, и время полупревращения используют как удобную кинетическую характеристику изучаемого вещества. Но при этом необходимо иметь в виду, что в отличие от константы скорости эта кинетическая характеристика может зависеть от начальной концентрации вещества. Этот факт наглядно демонстрируется выражением для времени полупревращения реакции второго порядка (9.14). В этом случае время полупревращения зависит не только от константы скорости, но также и от концентрации реагента.

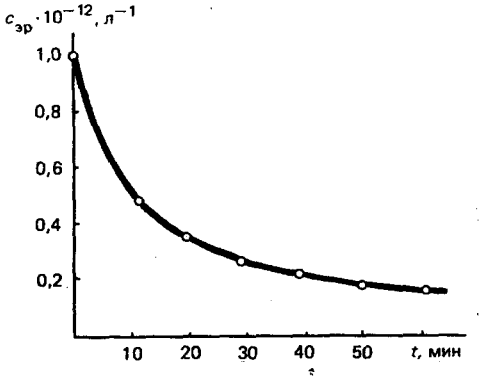



Рис. 9.3. Кинетика реакции оседания эритроцитов

Одной из наиболее молодых и быстро развивающихся медицинских дисциплин является *фармакокинетика*. Эта дисциплина представляет собой учение о кинетических закономерностях распределения инородных веществ, в частности лекарственных препаратов, во внутренней среде организма. В отличие от биохимии фармакокинетика не занимается механизмами превращения инородных веществ. Ее основная задача — количественное описание с помощью уравнений кинетики протекания во времени процессов всасывания, распределения, метаболизма и экскреции препаратов. На этой основе устанавливается связь между концентрацией инородного вещества в области его действия и величиной эффекта.

Фармакокинетика широко использует приемы математического моделирования, хорошо известные из биологической кибернетики.

Простейшей моделью организма с введенной в него дозой лекарства является сосуд с раствором этого лекарства (рис. 9.4). Объем сосуда можно считать примерно равным объему жидкой среды организма, в среднем около 7,5 л. Одна из стенок сосуда полупроницаемая; пропускает наружу лекарственный препарат и не пропускает растворитель. Так моделируется система выведения препарата из организма. Предполагается, что скорость выведения пропорциональна массе препарата $m$ в организме в данный момент:

$$\frac{dm}{dt} = -k_e m. \qquad (9.15)$$

Очевидно, что с математической точки зрения данное выражение совершенно идентично закону первого порядка (9.6). Различие в том, что зависящей от времени переменной здесь является масса $m$ лекарства в организме, а не концентрация реагента, и вместо константы скорости реакции $k_1$ используется константа элиминации (выведения) $k_e$ этого лекарства из организма.

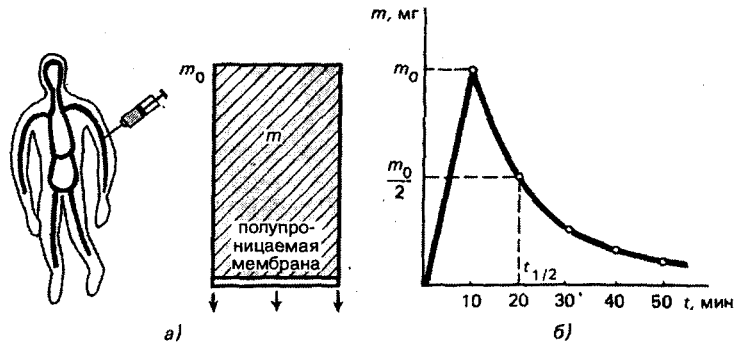



Рис. 9.4. Фармакокинетика введения и выведения препарата из организма:

*а* — сосуд, моделирующий жидкую среду организма с введенным препаратом (доза $m_0$); *б* — кинетическая кривая введения и выведения препарата из организма; $t_{1/2}$ — время полувыведения (20 мин)

Следовательно, уравнение кинетики выведения препарата аналогично уравнению кинетики реакции первого порядка (9.7)

$$m = m_0 e^{-k_e t}, \tag{9.16}$$

где $m_0$ — начальная доза препарата.

Константа элиминации $k_e$ является характеристикой препарата и для разных препаратов имеет различные значения порядка $10^{-3} - 10^{25}$ $с^{-1}$.

Время полувыведения инородного вещества из организма рассчитывают с помощью выражения, аналогичного уравнению (9.13):

$$t_{1/2} = 0{,}69/k_e. \tag{9.17}$$

В соответствии с указанными выше значениями констант элиминации $k_e$ рассчитанные по формуле (9.13) времена полувыведения различных лекарств из организма находятся в пределах порядка $10^2 - 10^4$ с. Это значит, что в организме лекарство может находиться в течение промежутка времени от нескольких десятков минут до десятков часов. Очевидно, насколько важно врачу знать времена полувыведения лекарств, поскольку именно эта величина позволяет определить дозировку лекарства и время (частоту) его приема.

## 9.5. Зависимость скорости реакций от температуры

При обсуждении закона действующих масс для скорости (9.5) специально было оговорено, что константа скорости есть постоянная величина, не зависящая от концентраций реагентов. При этом предполагалось, что все химические превращения протекают при постоянной температуре. Вместе с тем хорошо известно, что быстрота химического превращения может существенно изменяться при понижении или повышении температуры. С точки зрения закона действующих масс это изменение скорости обусловлено температурной зависимостью константы скорости, так как концентрации реагирующих веществ лишь незначительно меняются вследствие теплового расширения или сжатия жидкости.

Наиболее хорошо известным фактом является возрастание скорости реакций с увеличением температуры. Такой тип температурной зависимости скорости называется *нормальным* (рис. 9.5, *а*). Этот тип зависимости характерен для всех простых реакций. Однако в настоящее время хорошо известны химические превращения, скорость которых падает с увеличением тем-

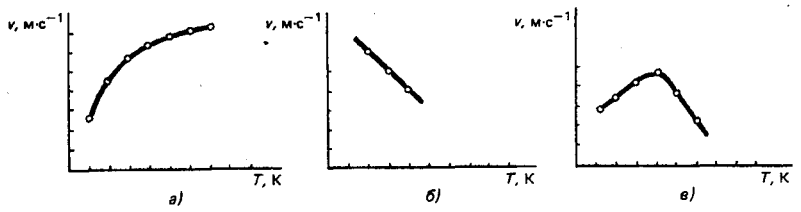



Рис. 9.5. Типы температурной зависимости скорости химических реакций: *а* — нормальная; *б* — аномальная; *в* — ферментативная

пературы. В качестве примера можно привести газофазную реакцию азота (II) оксида с бромом (рис. 9.5, *б*). Такой тип температурной зависимости скорости называется *аномальным*.

Особый интерес для медиков представляет зависимость от температуры скорости ферментативных реакций, т. е. реакций с участием ферментов. Практически все реакции, протекающие в организме, относятся к этому классу. Например, при разложении водородпероксида в присутствии фермента каталазы скорость разложения зависит от температуры. В интервале 273—320 К температурная зависимость имеет нормальный характер. С увеличением температуры скорость возрастает, с уменьшением — падает. При подъеме температуры выше 320 К наблюдается резкое аномальное падение скорости разложения пероксида. Сходная картина имеет место и для других ферментативных реакций. Для некоторых реакций этого класса аномалия температурной зависимости скорости обнаруживается также ниже 273 К в области замерзания водных растворов (рис. 9.5, *в*).

Нормальное температурное поведение скорости различных реакций определяется следующей зависимостью константы скорости от температуры:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \qquad (9.18)$$

где $E_a$ и $A$ — постоянные, не зависящие от температуры величины; $R$ — универсальная газовая постоянная, равная 8,13 Дж/(моль·К), $T$ — абсолютная температура.

Выражение (9.18) называется *уравнением Аррениуса* для константы скорости.

Величина $E_a$ называется *энергией активации реакции*. Единица измерения энергии активации Дж/моль. Это следует из того, что размерности величины $E_a$ и произведения $RT$ должны совпадать, так как их отношение стоит в показателе и должно быть безразмерной величиной.

Величина $A$ называется *предэкспонентой*. Ее размерность совпадает с размерностью константы скорости и, следовательно, зависит от суммарного порядка реакции. Для реакций первого порядка единица измерения предэкспоненты $с^{-1}$, для реакций второго порядка л/(моль·с).

Как уже отмечалось, для многих химических реакций закон действующих масс для скорости неизвестен. Особенно часто это имеет место при изучении биохимических превращений. В таких случаях уравнение Аррениуса для описания температурной зависимости скорости превращения может применяться, но в несколько измененной форме:

$$v = A_c e^{-E_a/(RT)}, \qquad (9.19)$$

где множитель $A$ также называется *предэкспонентой*, как и в формуле (9.18). Предэкспонента не зависит от температуры. Однако надо иметь в виду, что в данной формуле (9.19) $A_c$

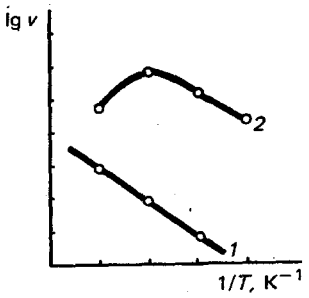



Рис. 9.6. Температурная зависимость скорости от полулогарифмических координат Аррениуса:
*1* — нормальная; *2* — ферментативная

зависит от концентрации. Единицей СИ величины $A_c$ является моль/(л·с). Энергия активации $E_a$ имеет одно и то же значение в формулах (9.18) и (9.19).

Сравнение закона действующих масс для скорости (9.5) с уравнениями (9.18) и (9.19) показывает, что имеет место соотношение

$$A_c = Ac_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}. \qquad (9.20)$$

Отсюда следует, что соотношение (9.18) можно рассматривать как частный случай более общего вида уравнения (9.19).

Очевидно, что график функции (9.19) представляет собой теоретическое описание нормальных участков экспериментальных кривых температурной зависимости скорости. Теоретическая зависимость (9.19) позволяет заранее рассчитывать скорость при любой температуре, если известны энергия активации $E_a$ и предэкспонента $A_c$ (или $A$). Таким образом прогнозируется влияние температуры на быстроту протекания химического превращения.

Теоретические уравнения (9.18) и (9.19) указывают также простой способ обработки экспериментальных данных с целью определения энергии активации и предэкспоненты.

Для иллюстрации можно взять более общий вид уравнения Аррениуса (9.19). Логарифмируя это уравнение, получают

$$\lg v = \lg A_c - \frac{E_a}{2{,}3R}\frac{1}{T} \qquad (9.21)$$

Из выражения (9.21) следует, что график зависимости логарифма скорости $\lg v$ от обратной температуры $1/T$ (полулогарифмические координаты) представляет собой прямую линию (рис. 9.6). Графики в соответствии с уравнением (9.21) получаются в виде прямых линий. Тангенс наклона прямых равен $E_a/2{,}3R$, откуда нетрудно рассчитать значение энергии активации $E_a$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен предэкспоненте $A_c$.

Для различных реакций значения энергии активации находятся обычно в интервале примерно от 10 до 100 кДж/моль.

В практических целях для приближенной оценки величины изменения скорости реакций можно использовать температурный коэффициент скорости Вант-Гоффа $\gamma_{\Delta T}$. Этот коэффициент показывает, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на определенную величину, например, на величину $\Delta T$, равную 5 или 10 К. Из уравнения Аррениуса следует:

$$\gamma_{\Delta T} = \frac{v_2}{v_1} = e^{\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} \simeq e^{\frac{E\Delta T}{RT_1}}, \qquad (9.22)$$

где $v_1$, $v_2$ — скорости изучаемой реакции при температурах $T_1$ и $T_2$; $\Delta T = T_2 - T_1$ — приращение температуры.

С медицинской точки зрения важно знать температурное влияние на скорость биохимических процессов в области нормальной температуры жизнедеятельности человеческого организма $T = 310$ К (37 °С). В области $(T_1 \pm T) = (310 \pm 5)$ К из уравнения получают

$$\gamma_{\Delta T} \approx 1 + \frac{\Delta T}{RT_1^2} E_a. \qquad (9.23)$$

Из полученной формулы (9.23) следует, что коэффициент $\gamma_5$ при данной температуре практически линейно возрастает с возрастанием энергии активации $E_a$. По этой формуле рассчитаны значения коэффициентов Вант-Гоффа $\gamma_5$ и $\gamma_{10}$ для интервала энергий активации от 10 до 100 кДж/моль:

| $E_a$, кДж/моль | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma_5$ | 1,06 | 1,13 | 1,20 | 1,27 | 1,35 | 1,43 | 1,52 | 1,62 |
| $\gamma_{10}$ | 1,13 | 1,28 | 1,46 | 1,65 | 1,87 | 2,12 | 2,40 | 2,73 |

| $E_a$, кДж/моль | 90 | 100 |
|---|---|---|
| $\gamma_5$ | 1,72 | 1,82 |
| $\gamma_{10}$ | 3,09 | 3,50 |

Очевидно, что в указанном интервале температурный коэффициент возрастает от 1,06 до 1,82. Это значит, что при энергии активации $E_a = 10\,000$ Дж повышение температуры тела до 315 К (42 °С) приводит к увеличению скорости соответствующих биохимических превращений всего лишь на 6 %. Такое незначительное возрастание скорости мало сказывается на состоянии систем организма в целом. Но при энергии активации $E_a = 100\,000$ Дж то же самое повышение температуры приводит к увеличению скорости соответствующих этой энергии реакций уже на 82 %, т. е. почти в два раза. Температурное ускорение таких реакций может существенно влиять на состояние организма в результате, например, изменения уровня участвующих в этих реакциях веществ. Вполне возможно, что организм использует температурный эффект соответствующих реакций с целью регулирования для ликвидации патологических изменений своего состояния.

В лабораторной практике реакции могут проводиться в более широких температурных интервалах, чем это имеет место в организме человека. Поэтому здесь удобнее использовать температурный коэффициент $\gamma_{10}$, характеризующий изменение скорости при изменении температуры на 10 К. Этот коэффициент можно рассчитать также по формуле (9.22), подставляя в нее значение $\Delta T = 10$ К. Коэффициент $\gamma_{10}$ существенно превышает величину $\gamma_5$ и при изменении энергии активации от 10 до 100 кДж возрастает от 1,13 до 3,50.

## 9.6. Теоретические основы химической кинетики

Закон действующих масс для скорости (9.5) и уравнение Аррениуса (9.19) — эмпирические зависимости. Это математические выражения, подобранные для описания экспериментальных результатов исследований различных химических процессов. Однако для простых реакций закон действующих масс для скоростей и уравнение Аррениуса могут быть выведены на основе молекулярно-кинетической теории и термодинамики. Такой вывод позволяет рассчитать и выявить физический смысл формально введенных величин — предэкспоненты $A_c$ и энергии активации $E_a$ в уравнении (9.19).

Молекулярно-кинетический вывод уравнения Аррениуса основан на теории активных столкновений, которую удобно проиллюстрировать на примере газофазной бимолекулярной реакции типа $A+B \rightarrow C+D$. К этому типу относится, например, реакция атомарного хлора с молекулярным водородом при температурах 500—1100 К:

$$Cl + H_2 = HCl + H$$

Экспериментальное изучение этой реакции показало, что она имеет первый порядок по каждому из реагентов, т. е. общий второй порядок.

В указанном температурном интервале предэкспонента $A_c = 10^{10}$ л/(моль·с), энергия активации $E_a = 18$ кДж/моль. Константу скорости при заданной температуре можно рассчитать по уравнению Аррениуса (9.18). При 500 К получают $k_2 = 1{,}3 \times 10^8$ л/(моль·с).

Теория столкновений исходит из очевидного соображения, что биомолекулярная реакция может произойти только тогда, когда частицы реагентов А и В сталкиваются. Поэтому число элементарных актов реакции $A+B=C+D$ в единице объема пропорционально числу столкновений $\nu_{AB}$ между частицами А и В в единицу времени. Из молекулярно-кинетической теории, изучаемой в курсе физики, известно, что

$$\nu_{AB} = \frac{\sqrt{2}}{2}\pi\sigma^2 < v > n_A n_B, \qquad (9.24)$$

где $\sigma$ — средний эффективный диаметр молекул; $<v>$ — среднеарифметическое значение скорости молекул; $n_A$, $n_B$ — число молекул А и В в единице объема соответственно.

Чтобы при столкновении произошла реакция, необходимо разорвать или по крайней мере ослабить связи в молекулах реагентов. Для этого нужно, чтобы сталкивающиеся молекулы обладали некоторым запасом кинетической энергии $E_{AB}$, по крайней мере не меньшим, чем нужно для разрыва или ослабления связей в этих молекулах. Такие столкновения называются *активными*. Если исходить из распределения Максвелла молекул по скорос-

тям, доля активных столкновений в единицу времени от общего их числа $\nu_{AB}$ пропорциональна величине $e^{-E_{AB}/RT}$ Отсюда следует, что число активных столкновений равно

$$\nu_a = P\nu_{AB}e^{-E_{AB}/RT}, \qquad (9.25)$$

где $P$ — коэффициент пропорциональности.

Так как при каждом активном столкновении происходит превращение одной частицы А и одной частицы В, значение $\nu_a$ равно убыли числа частиц А и В в единице объема в единицу времени. Соответственно убыль молярной концентрации этих веществ $c_A$ и $c_B$ в единицу времени, т. е. скорость реакции, равна

$$v = dc/dt = \nu_a/N_A, \qquad (9.26)$$

где $N_A$ — постоянная Авогадро, равная $6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

Подставляя в равенство (9.26) величины $\nu_a$ и $\nu_{AB}$ из выражений (9.24) и (9.25), получают

$$v = \frac{\sqrt{2}}{2} PN_A\pi\sigma^2 < v > e^{-E_{AB}/RT}c_Ac_B. \qquad (9.27)$$

Если ввести обозначение для величин

$$\frac{\sqrt{2}}{2} PN_A\pi\sigma^2 < v > = A \qquad (9.28)$$

и

$$E_{AB} = E_a,$$

выражение (9.27) приводится к виду

$$v = Ae^{-E_a/RT}c_Ac_B = k_2c_Ac_B. \qquad (9.29)$$

Очевидно, что выражение (9.29) представляет собой частный случай закона действующих масс для скорости (9.5) реакции второго порядка, когда $\nu_A = \nu_B = 1$, если принять константу скорости равной

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT}. \qquad (9.30)$$

Выражение (9.29) выведено на основе теоретических соображений и позволяет выявить физический смысл предэкспоненты $A$ и энергии активации $E_a$. С позиции теории активных столкновений величина $A$ определяется общим числом столкновений частиц реагентов в единице объема в единицу времени. Величина $E_a$ равна минимальной суммарной кинетической энергии этих частиц, необходимой для того, чтобы при столкновении произошла реакция.

Величины, входящие в выражение (9.28) для предэкспоненты, могут быть определены с помощью физических измерений. Следовательно, предэкспонента для той или иной реакции может быть рассчитана заранее, т.е. предсказана. Так, например, для рассмотренной выше реакции атомарного хлора с молекулярным

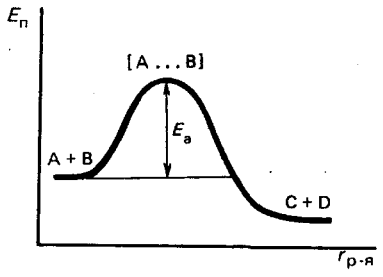



Рис. 9.7. Зависимость потенциальной энергии реагирующих частиц A и B от координаты реакции $r_{р\text{-}я}$ в реакции $A + B \rightarrow C + D$

водородом рассчитанное значение $A = 2{,}2 \cdot 10^{12}$ л/(моль·с), что хорошо согласуется с экспериментально определенным значением.

Теория активных столкновений не дает формулы для расчета энергии активации $E_a$. Из нее следует лишь, что значение $E_a$ не равна сумме энергий разрываемых связей.

Применение теории столкновении ограничено в основном газофазными реакциями относительно простых частиц. Более общей является теория активированного комплекса.

Положения теории активированного комплекса разработаны Г. Эйрингом и М. Поляни в 30-х годах XX в. На основе квантово-механического описания движения атомов и молекул они получили выражения для расчета константы скорости и энергии активации простых реакций. Проведенные расчеты показали, что при сближении реагирующих частиц A и B в процессе столкновения возрастает их потенциальная энергия $E_п$. На некотором расстоянии $r_a$ энергия $E_п$ достигает максимума $E_{макс}$. На этом расстоянии происходит реакция и образуются новые частицы C и D. Новые частицы C и D удаляются друг от друга и их потенциальная энергия падает. Зависимость потенциальной энергии $E_п$ от некоторого характерного расстояния $r_{р\text{-}я}$, определяющего взаимное расположение атомов в реагирующих и образующихся частицах, называется *кривой потенциальной энергии* (рис. 9.7). Расстояние $r_{р\text{-}я}$ называется *координатой реакции.*

Особенностью кривых потенциальной энергии является наличие максимума. Высота этого максимума, измеряемая от уровня потенциальной энергии реагирующих частиц A и B, удаленных друг от друга, равняется энергии активации $E_a$. Исходя из формы кривой потенциальной энергии, величину $E_a$ называют часто энергетическим или *активационным барьером реакции.*

На вершине активационного барьера реагирующие частицы A и B образуют составную молекулу $[A...B]^{\neq}$, называемую активированным комплексом. Например, в реакции атомарного хлора с водородом частицы Cl и $H_2$ образуют комплекс $[Cl...H...H]^{\neq}$. Активированный комплекс существует весьма непродолжительное время порядка $10^{-12}$—$10^{-13}$ и быстро распадается, образуя частицы продуктов: $[A...B]^{\neq} \rightarrow C + D$ (или в рассматриваемом примере $[Cl...H...H]^{\neq} \rightarrow ClH + H$).

Можно предположить, что активированный комплекс находится в равновесии с реагирующими частицами:

$$A + B \rightleftarrows [A...B)^{\neq}$$

Константа этого активационного равновесия равна

$$K^{\neq} = \frac{[A...B]^{\neq}}{c_A c_B}.$$

Отсюда следует, что концентрация активированных комплексов следующим образом связана с концентрациями реагентов:

$$[A...B]^{\neq} = K^{\neq} c_A c_B.$$

Поскольку частицы продуктов образуются из активированных комплексов, очевидно, что скорость реакции пропорциональна концентрации этих комплексов:

$$v = K' K^{\neq} c_A c_B, \tag{9.31}$$

где $k'$ — коэффициент пропорциональности, равный $RT/(N_A h)$; $R$ — универсальная газовая постоянная; $N_A$ — постоянная Авогадро; $h$ — постоянная Планка.

Сравнивая выражение (4.31), полученное на основе теории активированного комплекса, с законом действующих масс для скорости (9.5), получают, что константа скорости равна:

$$k = k' K^{\neq}. \tag{9.32}$$

Чтобы получить в явном виде зависимость теоретической константы скорости от температуры, следует использовать уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа (1.39)

$$\Delta G^{\neq} = -RT \ln K^{\neq}, \tag{9.33}$$

где $\Delta G^{\neq}$ — стандартное изменение энергии Гиббса при образовании активированного комплекса из частиц реагентов. Эта величина называется *энергией Гиббса активации*. В соответствии с определением она равна

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}, \tag{9.34}$$

где $\Delta H^{\neq}$ — энтальпия процесса активации; $\Delta S^{\neq}$ — энтропия активации.

Учитывая соотношения (9.33) и (9.34), из уравнения (9.32) получают теоретическое выражение для константы скорости:

$$k = k' e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H^{\neq}/RT}. \tag{9.35}$$

Сравнение выражения (9.35) с уравнением Аррениуса (9.18) показывает, что предэкспонента

$$A = k' e^{\Delta S^{\neq}/R}, \tag{9.36}$$

а энергия активации

$$E_a = \Delta H^{\neq}. \tag{9.37}$$

Таким образом, теория активированного комплекса позволяет связать кинетику химических реакций с термодинамическими характеристиками процесса активации $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ и теоретически вывести закон действующих масс для скорости простых реакций (9.5).

Из соотношения (9.36) следует, что предэкспонента в уравнении Аррениуса определяется изменением энтропии $\Delta S^{\neq}$ в процессе образования активированного комплекса. Чем больше значение $\Delta S^{\neq}$, тем соответственно, больше величина $A$ и тем быстрее протекает реакция. Следовательно, разупорядочение, разрыхление структуры частиц в процессе активации способствует ускорению процесса. В то же время изменение структуры реагирующих частиц связано с изменением энергии взаимодействия между атомами, из которых состоят эти частицы. Энергетические изменения определяются энтальпией активации $\Delta H^{\neq}$. Возрастание этой величины, как вытекает из равенства (8.37), сопровождается таким же возрастанием энергии активации $E_a$ и соответствующим уменьшением скорости реакции и наоборот.

На основе изложенного можно сделать вывод, что с помощью термодинамических функций можно прогнозировать не только направление самопроизвольных реакций, но также их скорость и зависимость скорости от температуры.

### 9.7. Кинетика сложных реакций

При изучении химических реакций и, в частности, биохимических превращений в первую очередь необходимо знать, какие продукты C, D, ... образуются из данных реагентов A, B, ..., а также стехиометрические числа $a$, $в$, $c$, $d$, ... в химическом уравнении реакции $a\mathrm{A}+в\mathrm{B}+\ldots = c\mathrm{C}+d\mathrm{D}+\ldots$ Но, если реакция сложная, для предсказания зависимости ее скорости от концентрации реагентов знать химическое уравнение недостаточно. Необходимо знать также кинетический механизм, т. е. элементарные стадии, через которые осуществляется изучаемое превращение.

По кинетическому механизму все сложные химические реакции подразделяют на два больших класса: последовательные реакции и параллельные (конкурирующие) реакции.

**Последовательными называются сложные реакции, в которых продукт $X_1$ первой элементарной стадии вступает в реакцию второй стадии, продукт $X_2$ второй стадии вступает в третью и т. д., пока не образуется конечный продукт P**

$$\mathrm{S} \xrightarrow{k_1} \mathrm{X_1} \xrightarrow{k_2} \mathrm{X_2} \xrightarrow{k_3} \ldots \longrightarrow \mathrm{P}$$

где $k_1$, $k_2$, ... — константы скорости первой, второй и т. д. стадий; S — исходный реагент (субстрат).

Практически все процессы метаболизма являются последовательными реакциями. Примером может служить метаболизм глюкозы, рассмотренный выше (см. рис. 1.10). В биохимии реагент, вступающий в реакцию, называется *субстратом*. Вещества, образующиеся в промежуточных стадиях, называются *промежуточными продуктами* или *интермедиатами*. Очевидно, что интермедиаты $X_1$, $X_2$, ... стадий 1, 2, ... являются одновременно субстратами последующих стадий.

Таким образом, при метаболизме глюкозы (см. рис. 1.9) исходным субстратом является глюкоза, интермедиатами $X_1$, $X_2$, $X_3$, ... являются глюкоза-6-фосфат, фруктоза-1,6-дифосфат и т. д., конечные продукты P — углерод, диоксид и вода.

Рассмотрим простейшую последовательную реакцию, состоящую из двух мономолекулярных стадий:

$$S \xrightarrow{k_1} X \xrightarrow{k_2} P$$

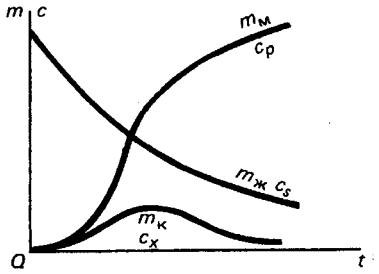



Рис. 9.8. Кинетические кривые субстрата ($c_S$), интермедиата ($c_X$) и продукта ($c_P$) в последовательной реакции S→X→P

Кинетика этой реакции описывается системой из трех дифференциальных уравнений, которые составляются для скорости простых реакций на основе закона действующих масс (9.5):

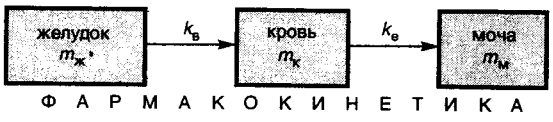
$$dc_S/dt = -k_1 c_S$$
$$dc_X/dt = k_1 c_S - k_2 c_X,$$
$$dc_P/dt = k_2 c_X,$$

где $c_S$, $c_X$, $c_P$ — концентрации веществ S, X, P.

Интегрирование системы уравнения дает решение в виде зависимости концентраций $c_S$, $c_X$, $c_P$ от времени. (Графики этих зависимостей, т. е. кинетические кривые, изображены на рис. 9.8.)

Кинетические кривые (рис. 9.8) отражают наиболее характерные особенности последовательных реакций. Концентрация исходного субстрата $c_S$ монотонно уменьшается со временем. Концентрация интермедиата $c_X$ вначале возрастает, достигает максимума, затем падает. Концентрация конечного продукта $c_P$ монотонно возрастает со временем. В фармакокинетике, например, закономерностями подобного типа описывается метаболизм лекарств.

Обычный путь лекарственного вещества в организме можно рассматривать как последовательность двух процессов: всасывание из желудка в кровь (характеризуется константой всасывания $k_в$) и выведение (элиминация) из крови в мочу (характеризуется константой выведения $k_е$):




Ф А Р М А К О К И Н Е Т И К А

Кинетика изменения массы лекарства в желудке $m_ж$, крови $m_к$ и моче $m_м$ (фармакокинетика) описывается системой трех

дифференциальных уравнений. Эта система уравнений аналогична системе для двух рассмотренных выше последовательных реакций $S \rightarrow X \rightarrow P$. Соответственно уравнения кинетики и кинетические кривые для этих по существу разных процессов будут качественно сходны. Так, графики (см. рис. 9.8) представляют кинетику изменения массы лекарства в желудке, крови и моче, если вместо концентраций $c_S$, $c_X$, $c_P$ рассматривать массы $m_ж$, $m_к$, $m_м$ соответственно, а вместо констант $k_1$, $k_2$ взять константы всасывания и выведения $k_в$, $k_е$. Согласно рис. 9.8 содержание лекарства в крови в зависимости от времени описывается кривой с максимумом. Максимальное содержание лекарства в крови должно быть больше некоторого минимального (действующего) значения, но не выше некоторого максимального (токсичного) значения. Исходя из этого графика, можно прогнозировать вводимую дозу лекарственного вещества $m_0$ и время приема очередной дозы.

Важным примером последовательных двухстадийных реакций, известным из биоорганической химии, являются реакции замещения, протекающие по $S_N1$ механизму $Y^- + RX \rightarrow RY + X^-$. Здесь R — органический радикал, X, Y — заместители.

Первая стадия — диссоциация

$$RX \rightleftarrows R^+ + X^- \quad (I)$$

вторая стадия — присоединение нового заместителя

$$R^+ + Y^- \rightarrow RY \quad (II)$$

Следует отметить, что стадия (I) представляет собой реакцию, обратимую по направлению. Обратимые реакции можно рассматривать как частный случай последовательных реакций, когда продукт прямой реакции является субстратом обратной. Это наглядно видно, если реакцию $S \rightleftarrows P$ представить в две стадии: $S \rightarrow P$ и $P \rightarrow S$.

Частным случаем последовательных реакций являются также цепные радикальные реакции. В этих реакциях превращение исходного субстрата в продукты осуществляется многократным повторением одних и тех же стадий.

К цепным реакциям относится пероксидное окисление липидов, играющее важную роль в жизнедеятельности организма. Основными стадиями этого процесса являются следующие элементарные реакции:

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$$
$$RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$$

где $R^{\bullet}$ — органический радикал, образованный в окислительно-восстановительных метаболических реакциях липида RH; $RO_2^{\bullet}$ — пероксидный радикал; ROOH — органический пероксид. Радикал $R^{\bullet}$, образованный во второй стадии, снова вступает в первую стадию и т. д. Говорят, что развивается цепь реакций. Звеном цепи являются две рассмотренные реакции.

**Конкурирующими называются сложные реакции, в которых одно и то же вещество А одновременно взаимодействует с одним или несколькими реагентами $B_1$, $B_2$, ... и т. д., участвуя в одновременно протекающих реакциях:**

$$A + B_1 \rightarrow X_1$$
$$A + B_2 \rightarrow X_2$$

Таким образом, эти реакции «конкурируют» друг с другом за реагент А.

Многие субстраты и интермедиаты метаболизма участвуют в конкурирующих реакциях. Использование в зависимости от условий различных конкурирующих путей метаболизма позволяет организму осуществлять регулирование процессов жизнедеятельности.

Условия осуществления конкурирующих реакций подробно исследуются в биоорганической химии. Наиболее характерны в этом отношении реакции замещения производных бензола. Например, при нитровании фенола одновременно протекают две реакции — образование *орто-* и *пара*-нитрофенола.

Помимо двух основных классов — последовательных и конкурирующих реакций — встречаются смешанные классы сложных реакций, например последовательно-конкурирующие. К смешанным классам можно отнести сопряженные реакции. Этот класс превращений широко распространен в процессах метаболизма, обеспечивающих жизнедеятельность организма.

**Сопряженными называются такие две реакции, из которых одна вызывает протекание в системе другой реакции, не осуществимой в отсутствие первой.**

Одним из основных положений биотермодинамики является вывод о том, что при постоянном давлении в данных условиях самопроизвольно не осуществимы реакции, сопровождающиеся увеличением энергии Гиббса, т. е. $\Delta G > 0$. При указанных условиях нельзя получить продукт в концентрации, заметно превышающей равновесную. Однако термодинамически невыгодная реакция может осуществиться путем сопряжения с другой реакцией, характеризующейся достаточно большим отрицательным значением энергии Гиббса: $\Delta G < 0$.

Такое сопряжение осуществляется через интермедиат X:

| | |
|---|---|
| $A + A_1 \rightleftarrows X + C_1$ (I); | $\Delta G_1^\circ$ положительное |
| $X + B \rightarrow C + D_1$ (II); | $\Delta G_2^\circ$ отрицательное |
| $A + B + A_1 \rightarrow C + C_1 + D_1$ (III); | $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$ близкое к нулю |

Реакция (I) обратима. Отсюда следует, что, хотя энергия Гиббса $\Delta G_1^\circ$ этой реакции положительна, численное значение $\Delta G_1^\circ$ невелико. Поэтому в системе имеется небольшое количество интермедиата X. Этот интермедиат вступает в термодинамически выгодную реакцию (II) ($\Delta G_2^\circ < 0$). Таким образом, за X конку-

рируют обратная реакция (I) и реакция (II). Поскольку реакция (II) выгодна, может идти эффективное образование продукта C, который в прямой реакции A + B = C не образуется вследствие положительного значения $\Delta G°$ этой реакции.

Поскольку интермедиат X не фигурирует в результирующей реакции (III), эту реакцию удобно представить в виде суммы двух других реакций:

$$A + B \rightarrow C \quad (IV); \quad \Delta G_4^\circ \text{ положительное}$$
$$A \rightarrow C_1 + D_1 \quad (V); \quad \Delta G_5^\circ \text{ отрицательное}$$

При этом говорят, что превращение (IV) сопряжено термодинамически с превращением (V). Возрастание энергии Гиббса в реакции (IV) компенсируется соответствующим падением в реакции (V). В результате энергия Гиббса системы в целом не меняется или уменьшается в соответствии со 2-м началом термодинамики. Однако следует иметь в виду, что такое представление сопряженных реакций формально и не отражает кинетического механизма.

Большинство биохимических превращений в организме осуществляется в результате сопряжения с процессом метаболического окисления глюкозы. Именно это имеют в виду, когда говорят, что глюкоза является источником энергии, обеспечивающим жизнедеятельность организма.

Одним из основных результатов окисления глюкозы в организме является сопряженный с этим процессом синтез аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и фосфата (Ф):

$$АДФ + Ф = АТФ + H_2O; \quad \Delta G° = +36 \text{ кДж}$$

Установлено, что при полном окислении 1 моль глюкозы кислородом в клетке образуется 38 моль АТФ. Синтезированная АТФ участвует затем в многообразных сопряженных реакциях метаболизма, обеспечивая протекание термодинамически невыгодных процессов.

По механизму, описываемому реакциями (I) и (II), осуществляется ацилирование кофермента-А, если ввести обозначения: A — ацетат, $A_1$ — АТФ, X — ацетофосфорный эфир, $D_1$ — неорганический фосфат, B — кофермент, C — ацилкофермент, $C_1$ — АДФ

$$\text{Ацетат} + \text{АТФ} \rightarrow \text{Р-ацетат} + \text{АДФ} \qquad (I')$$
$$\text{Р-ацетат} + \text{кофермент-А} \rightarrow \text{ацилкофермент-А} + PO_4^{3-} \qquad (II'')$$

Особый класс сложных реакций представляют *фотохимические процессы*. К этому классу относятся реакции, происходящие под действием света. Закономерности и механизмы действия света на биологические системы изучает фотобиология. К фотохимическим реакциям относится фотосинтез, зрительный процесс, образование загара кожи.

Большинство фотохимических реакций — многостадийные процессы, начальной стадией которых является образование фотовозбужденных молекул в результате поглощения квантов света:

$$A + h\nu \rightarrow A^*$$

где A — молекула реагента в исходном состоянии; A* — молекула реагента, перешедшая в возбужденное состояние в результате поглощения кванта света с энергией $E_\phi = h\nu$.

Возбужденные молекулы распадаются или вступают в реакции с другими реагентами, образуя активные интермедиаты — радикалы, ионы $X_1$, $X_2$:

$$A^* + B \rightarrow X_1 + X_2$$

Эта реакция называется первичной. Интермедиаты первичных фотохимических реакций быстро вступают во вторичные реакции, в которых образуются конечные продукты:

$$X_1 + B \rightarrow C \quad X_2 + B \rightarrow D$$

У человека сетчатка глаза содержит два типа светочувствительных клеток — палочки и колбочки. Палочки содержат родопсин — высокомолекулярное соединение, состоящее из белка опсина и органического вещества *цис*-ретиналя. При попадании света на сетчатку *цис*-родопсин поглощает квант света и переходит в возбужденное состояние:

$$\textit{цис}\text{-родопсин} + h\nu \rightarrow \textit{цис}\text{-родопсин}^*$$

В возбужденной молекуле *цис*-родопсина происходит *цис-транс*-изомеризация ретиналя и молекула распадается:

I. *Цис*-родопсин* → *Транс*-родопсин
II. *Транс*-родопсин → Опсин + *Транс*-ретиналь

Изменения пространственной формы белковой молекулы опсина, связанные с *цис-транс*-превращением ретиналя, приводят к изменению величины ионного тока в светочувствительной клетке — палочке. А это, в свою очередь, приводит к возникновению нервного импульса, воспринимаемого мозгом как ощущение света.

Фотосинтез в природе представляет собой синтез сложных биоорганических веществ в организмах в результате поглощения световой энергии. Большинство организмов осуществляет фотосинтез при участии хлорофиллов. Хлорофилл поглощает квант света и переходит в возбужденное состояние:

$$\text{Хлорофилл} + h\nu \rightarrow \text{Хлорофилл}^*$$

Затем возбужденная молекула хлорофилл* передает поглощенную энергию молекуле реагента A:

$$\text{Хлорофилл}^* + A \rightarrow \text{Хлорофилл} + A^*$$

где A* — возбужденная молекула реагента A. Далее эта возбужденная молекула вступает в первичную фотохимическую реакцию по описанному выше механизму. Таким образом, хлорофилл играет роль переносчика световой энергии. Образованные в результате вторичных реакций интермедиаты $X_1$, $X_2$,.. взаимодействуют с углерода диоксидом и водой и в конечном счете осуществляется синтез глюкозы:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{X_1,\ X_2} C_6H_{12}O_6 + O_2$$

Путем фотосинтеза на Земле образуется около $10^{13}$ кг органических соединений. Количество световой энергии, потребляемой при этом за год, значительно превышает всю энергию, вырабатываемую и потребляемую человечеством за тот же срок. Важно отметить, что в результате фотосинтеза протекают реакции с увеличением энергии Гиббса ($\Delta G > 0$). Например, стандартная энергия синтеза глюкозы составляет $\Delta G^\circ = +2870$ кДж/моль. Однако протекание этих реакций не противоречит 2-му началу термодинамики, так как они сопряжены с процессом поглощения света.

## 9.8. Гомогенный и гетерогенный катализ

**Катализом называется селективное изменение скорости химической реакции веществом, которое участвует в реакции, но количество и состав которого не меняется к моменту образования конечных продуктов.**

Вещество, обладающее указанными свойствами, называется *катализатором*.

Различают два типа катализа: 1) *положительный*, когда скорость реакции возрастает; 2) *отрицательный*, когда скорость реакции уменьшается.

Реакции, скорость которых изменяется под действием продукта, называются *автокаталитическими*.

Обычно термин «катализ» относят к положительному катализу и в этом смысле данный термин будет применяться ниже.

Все каталитические реакции подразделяют на *гомогенные* и *гетерогенные*.

**Если реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах, катализ называется гетерогенным.**

Хорошо известным примером гетерогенного катализа является синтез аммиака из азота и водорода в присутствии металлического железа.

**Если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, катализ называется гомогенным.**

В качестве примера гомогенного катализа можно привести разложение водородпероксида в присутствии солей Fe(II) в водных растворах.

Известно, что водные растворы водородпероксида в отсутствие примесей сохраняются длительное время без заметных признаков разложения пероксида. Однако добавление небольшого количества, например, железа(II) сульфата приводит к интенсивному выделению пузырьков кислорода, что указывает на процесс распада пероксида:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}} 2H_2O + O_2 \qquad (I)$$

Каталитический распад происходит по следующему механизму:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^\bullet \qquad (II)$$

$$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O_2 + HO_2^\bullet \qquad (III)$$

$$HO_2^\bullet \rightleftarrows H^+ + O_2^\bullet \qquad (IV)$$

$$O_2^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow O_2 + Fe^{2+} \qquad (V)$$

где $HO_2^\bullet$ — пероксильный радикал; $HO^\bullet$ — гидроксильный радикал, $O_2^\bullet$ — супероксид-ион радикал кислорода.

Если просуммировать элементарные реакции (II)—(V), интермедиат-ионы и радикалы сокращаются и в сумме получается реакция (I). Хотя ионы железа (катализатора) участвуют в превращениях пероксида, в суммарное уравнение процесса они не входят. Это как раз и означает, что количество и состав катализатора не меняются к моменту образования продуктов.

Анализ механизма каталитического разложения водородпероксида наглядно показывает одну из характерных особенностей каталитических реакций: все эти реакции представляют собой сложные *многостадийные процессы*, в элементарных стадиях которых участвует катализатор.

Роль каталитических реакций особенно велика в процессах жизнедеятельности организмов. Подавляющее большинство реакций, протекающих в живых организмах, осуществляется при участии биологических катализаторов, которые имеют общее название *ферменты*. Характерной особенностью ферментов является их специфичность.

**Под специфичностью фермента понимается его свойство изменять скорость реакций одного типа и не влиять на многие другие реакции, протекающие в клетке.**

В частности, водородпероксид, образующийся как побочный интермедиат в процессе внутреннего дыхания клеток, разрушается ферментом *каталазой*. В отсутствие каталазы водородпероксид разлагается медленно и накапливается в значительных количествах. Водородпероксид взаимодействует с биоорганическими веществами клетки, окисляет их, что в конечном счете приводит к гибели клетки. Это свойство пероксида используется для уничтожения патогенных микроорганизмов при обработке свежих ран.

Каталаза является типичным ферментом, поэтому целесообразно остановиться подробнее на механизме ее действия.

В состав каталазы, как и в состав большинства ферментов, входит ион металла. Поэтому эти биологические катализаторы называются *металлоферментами*. Химический анализ показывает, что в каждой молекуле каталазы имеется ион железа $Fe^{2+}$. Этот факт не является неожиданным, поскольку выше было

показано, что именно ионы $Fe^{2+}$ ускоряют разложение водорода пероксида. Но существенным отличием является то, что в присутствии каталазы пероксид разлагается гораздо быстрее, чем при таком же количестве соли железа (II).

Разложение пероксида как в присутствии указанных катализаторов, так и в их отсутствие протекает по закону первого порядка относительно пероксида. В табл. 9.4 приведены соответствующие значения констант скорости первого порядка $k_1$ при комнатной температуре и концентрации катализаторов 1 ммоль/л.

Таблица 9.4. **Влияние катализатора на кинетику реакции**

| Катализатор | Концентрация $c_{кат}$, моль/л | Константа скорости $k_1$, $с^{-1}$ | Энергия активации, $E_a$, кДж/моль |
|---|---|---|---|
| Нет | 0,000 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 75 |
| $Fe^{2+}$ | 0,01 | $6 \cdot 10^{-2}$ | 40 |
| Каталаза | 0,01 | $4 \cdot 10^{4}$ | 7 |

При данных условиях разложение пероксида в присутствии ионов $Fe^{2+}$ протекает примерно в $10^5$ раз, а в присутствии каталазы в $10^{10}$ раз быстрее, чем некаталитическое разложение.

Изучение температурной зависимости скорости превращения субстрата показывает, что ускоряющее действие катализаторов связано с существенным уменьшением энергии активации $E_a$ соответствующего превращения.

Так, например, в случае пероксида (см. табл. 9.4) при некаталитическом разложении величина $E_a = 75$ кДж/моль. В присутствии ионов $Fe^{2+}$ величина $E_a = 7$ кДж/моль, т. е. уменьшается более чем в 10 раз по сравнению с разложением пероксида в отсутствие катализаторов. Уменьшение энергии активации, как это следует из уравнения Аррениуса (9.19), приводит к увеличению скорости реакции. При комнатной температуре изменение величины $E_a$ на 6 кДж/моль соответствует изменению скорости примерно в 10 раз.

Возникает естественный вопрос, чем обусловлено уменьшение энергии активации в присутствии катализатора. Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо более подробно рассмотреть особенности кинетики каталитического превращения веществ, в частности ферментативного катализа.

Если изобразить кинетические превращения субстрата в присутствии фермента в виде кривой, то можно выделить три участка: *I*, *II* и *III* (рис. 9.9, *а*, *б*). На начальный участок *I* приходится лишь незначительная часть общего времени протекания реакции порядка нескольких миллисекунд. Этот участок называется переходным: здесь скорость меняется от нуля до некоторого значения $v_{ст}$. На участке *II* скорость остается примерно постоянной, равной $v_{ст}$ в течение нескольких минут. Участок *II* называется стационарным, ему соответствует приблизительно прямолинейный отрезок кинетической кривой.

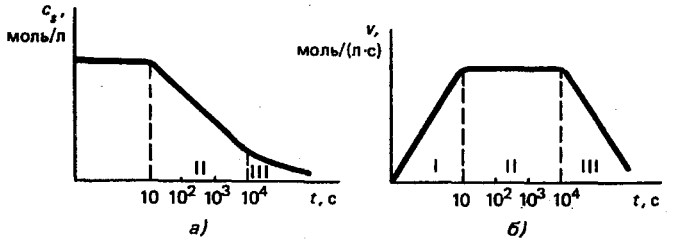



Рис. 9.9. Кинетика ферментативной реакции:
*а* — кинетическая кривая субстрата; *б* — скорость убыли субстрата

На участке *III* скорость превращения субстрата монотонно падает до нуля вследствие израсходования субстрата. На этот участок приходится наибольшая часть времени протекания реакции порядка нескольких десятков минут, в связи с чем участок *III* называется основным.

Общая форма кинетической кривой (см. рис. 9.9), описывающей ферментативный катализ, имеет S-образный характер, типичный для реакций последовательного превращения (см. рис. 9.8). Такое сходство наводит на мысль, что в ходе ферментативной реакции субстрат образует некоторый интермедиат. Тщательное изучение кинетики ферментативных реакций подтверждает высказанное предположение: во всех ферментативных реакциях субстрат S образует с молекулой фермента E соединение ES, которое называется фермент-субстратным комплексом. Фермент-субстратный комплекс может распадаться по двум путям. При распаде по одному пути вновь образуется исходная молекула субстрата и фермента E. При распаде по другому пути образуется молекула продукта P и регенерируется молекула фермента E.

Таким образом, механизм ферментного катализа описывается следующими стадиями:

$$S + E \rightleftarrows SE \qquad (I)$$

$$SE \rightleftarrows E + P \qquad (II)$$

Строгие экспериментальные доказательства рассмотренного механизма действия ферментов впервые получили Л. Михаэлис и М. Ментен (1913). Эти же ученые вывели формулу зависимости стационарной скорости ферментативной реакции $v_{ст}$ от концентрации субстрата (уравнение Михаэлиса — Ментен):

$$v_{ст} = \frac{v_м c_S}{K_м + c_S}, \qquad (9.38)$$

где $c_S$ — концентрация субстрата в начале участка *II* кинетической кривой (рис. 9.9, *а*), $K_м$ и $c_м$ — постоянные для данных фермента и субстрата величины.

Графически зависимость стационарной скорости $v_{ст}$ от концентрации субстрата $c_S$ изображена на рис. 9.10. Особенности

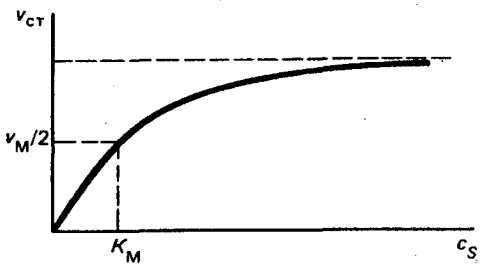



Рис. 9.10. Зависимость стационарной скорости $v_{ст}$ убыли субстрата ферментативной реакции от концентрации субстрата $c_S$

зависимости стационарной скорости $v_{ст}$ от концентрации субстрата $c$ можно установить следующим образом.

При малых концентрациях субстрата, когда выполняется неравенство $c_S \ll K_м$, величиной $c_S$ в знаменателе выражения (9.38) можно пренебречь. Зависимость стационарной скорости $v_{ст}$ от $c_S$ принимает вид

$$v_{ст} = -\frac{v_м}{K_м} c_S, \qquad (9.39)$$

т. е. величина $v_{ст}$ пропорциональна концентрации $c_S$. В соответствии с таким характером зависимости начальный участок графика представляет собой прямую линию с тангенсом наклона, равным $v_м/K_м$.

При больших концентрациях субстрата, когда выполняется неравенство $c_S \gg K_м$, в знаменателе выражения (9.38) можно пренебречь величиной $K_м$. В этом случае зависимость (9.38) преобразуется к виду

$$v_{ст} = v_м \ . \qquad (9.40)$$

Из выражения (9.40) следует, что при больших концентрациях субстрата скорость достигает максимального значения $v_м$ и не зависит от величины $c_S$. Соответственно участок графика рис. 9.10 при больших значениях $c$ представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс.

Если для некоторого фермента экспериментально изучена зависимость стационарной скорости $v_{ст}$ ферментного превращения данного субстрата от концентрации $c_S$ этого субстрата (см. рис. 9.10), нетрудно определить числовые значения постоянных $K_м$ и $v_м$.

Величина $v_м$, как это было показано выше, равна *максимально возможной скорости* превращения субстрата при данной концентрации фермента.

Величина $K_м$, как следует из выражения (9.38), численно равна такой концентрации субстрата, при которой стационарная скорость равна половине максимальной. Эта величина называется *константой Михаэлиса* (рис. 9.10).

Наблюдаемую концентрационную зависимость стационарной скорости $v_{ст}$ ферментативной реакции нетрудно объяснить, исходя из механизма ферментного катализа.

Очевидно, что скорость превращения субстрата с образова-

нием продукта P пропорциональна концентрации фермент-субстратного комплекса P (стадия II). При малых концентрациях субстрата в растворе имеется некоторое число свободных молекул фермента E, не связанных в комплекс SE. Поэтому при увеличении концентрации субстрата концентрация комплексов растет (стадия I) и соответственно возрастает скорость реакции.

При больших концентрациях субстрата практически все молекулы фермента связаны в комплексы SE. Поэтому дальнейшее увеличение концентрации субстрата практически не увеличивает концентрации комплексов и, следовательно, скорость реакции остается постоянной.

Образование фермент-субстратных комплексов позволяет объяснить также снижение энергии активации превращения субстрата (см. табл. 9.4). Связывание в комплекс приводит к перераспределению электронов в молекуле субстрата. Это, в свою очередь, уменьшает прочность разрываемых связей и, соответственно, энергию активации.

Рассмотренные в данном разделе примеры наглядно показывают, как на основе кинетических закономерностей с привлечением термодинамики можно прогнозировать протекание во времени химических реакций, в том числе и таких сложных, как биохимические превращения.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

**1.** Во сколько раз увеличится скорость тримолекулярной реакции $2NO\ (г) + Cl_2\ (г) = 2NOCl\ (г)$ при увеличении давления в 3 раза?

**2.** От каких факторов зависит скорость химической реакции?

**3.** Во сколько раз уменьшится скорость биомолекулярной реакции при уменьшении концентрации реагентов в 2 раза?

**4.** Могут ли реакции, имеющие различные энергии активации, при одинаковой температуре идти с одинаковыми скоростями?

**5.** От каких факторов зависит константа скорости химической реакции?

**6.** От каких факторов зависит энергия активации реакции?

**7.** Как нужно изменить давление в системе, чтобы увеличить скорость простой реакции $H_2\ (г) + I_2\ (г) \rightarrow 2HI$ в 9 раз?

**8.** Можно ли предсказать зависимость скорости от концентрации?

**9.** Когда скорость химической реакции действительно пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов?

**10.** Какие требуются экспериментальные данные для определения порядка реакций?

**11.** Докажите, что скорость химической реакции максимальна при стехиометрическом соотношении компонентов.

**12.** Реакция имеет нулевой порядок. Как изменяется во времени концентрация продукта реакции?

**13.** Перечислите возможные объяснения влияния температуры на скорость реакции.

**14.** Как изменяется скорость химической реакции при уменьшении энергии активации? Какова скорость реакции, когда энергия активации равна нулю?

**15.** Напишите кинетическое уравнение реакции

$$NaIO_3 + 3Na_2SO_3 = NaI + 3Na_2SO_4$$

имеющей первый порядок по концентрациям обоих реагирующих веществ.

**16.** Напишите кинетическое уравнение реакции

$$FeCl_3 + 3KNCS \rightleftarrows Fe(NCS)_3 + 3KCl$$

зная, что она имеет первый порядок по концентрациям обоих реагирующих веществ.

**17.** Напишите кинетическое уравнение реакции

$$H_2O_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

имея в виду, что она характеризуется первым порядком по концентрациям обоих исходных веществ.

**18.** Найдите начальную скорость реакции

$$H_2O_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2H_2O$$

если смешали равные объемы 0,02 моль/л раствора $H_2O_2$ и 0,05 моль/л раствора HI. Константа скорости 0,05 л/моль с.

**19.** Во сколько раз уменьшится скорость реакции

$$NaIO_3 + 3Na_2SO_3 \rightarrow NaI + 3Na_2SO_4$$

идущей в растворе с начальными концентрациями компонентов по 0,05 моль/л, когда концентрация натрия иодида уменьшится на 0,01 моль/л. Реакция имеет первый порядок по концентрациям обоих компонентов.

**20.** Рассчитайте скорость реакции

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O + S$$

в растворе с начальной концентрацией натрия тиосульфата 0,05 моль/л и серной кислоты 0,04 моль/л в момент, когда концентрация натрия тиосульфата уменьшится в 2 раза. Константа скорости 0,05 л/с (реакция имеет первый порядок по концентрации натрия тиосульфата и нулевой порядок по концентрации серной кислоты).

**21.** Рассчитайте период полупревращения реакции омыления метилацетата в растворе натрия гидроксида при 298 К, если константа скорости реакции при этой температуре равна 11,5 м/(моль·мин), а начальная концентрация каждого реагента равна 0,03 моль/л.

**22.** Реакция первого порядка проходит на 30 % за 35 мин. Какова скорость реакции при концентрации реагирующего вещества 0,01 моль/л?

**23.** Реакция $A \rightarrow B$ является реакцией первого порядка. Через какое время концентрация вещества А составит 40 % от начальной, если время полупревращения ее равно 40 мин?

**24.** Константа скорости гидролиза новокаина при 313 К равна 0,66 $мин^{-1}$, энергия активации реакции равна 55,2 кДж/моль. Какая массовая доля (%) новокаина разложится за 10 дней хранения при 193 К?

**25.** Рассчитайте время разложения 10 % смазмолитина в растворе при pH 4,9 и 293 К, если энергия активации процесса разложения равна 75,7 кДж/моль, а период полупревращения при 353 К равен 90 мин. Реакция разложения первого порядка.

**26.** Энергия активации гидролиза сахарозы в присутствии кислоты при 37 °С равна 102 кДж/моль, а в присутствии фермента сахарозы 35 кДж/моль. Во сколько раз быстрее протекает реакция в присутствии фермента?

**27.** Озон атмосферы Земли поглощает ультрафиолетовое излучение и превращается в кислород:

$$O_3 + h\nu = O_2 + O$$
$$O_3 + O = 2O_2$$

Укажите порядок каждой реакции. Какие необходимо сделать допущения для определения суммарного порядка процесса?

**28.** При хранении таблеток анальгина установлено, что константа скорости разложения при 20 °С составляет $1{,}5 \cdot 10^{-9}$ $с^{-1}$. Определите срок хранения таблеток (время разложения 10 % вещества) при 20 °С.

**29.** Появление изотопа иода ($^{131}I$) имеет место при авариях на АЭС. Период полураспада его 8 суток. За какое время этот изотоп распадается на 99 %?

# Глава 10

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

**Изучив эту главу, вы должны знать:**

**особенности строения и состава поверхностного слоя, строение молекул поверхностно-активных веществ, правило Дюкло—Траубе, уравнение Гиббса;**

**строение биологических мембран;**

**основы теории мономолекулярной адсорбции, уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра и уметь их использовать;**

**особенности адсорбции электролитов;**

**основы хроматографии и ее использование в медико-биологических исследованиях.**

## 10.1. Общие сведения

**Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.** Поверхностный слой, возникающий на границе раздела различных фаз, согласно Гиббсу, представляет собой промежуточную фазу толщиной в несколько молекулярных диаметров. В этом слое свойства сильно различаются от точки к точке (рис. 10.1). В ряде случаев поверхностный слой имеет толщину, примерно равную диаметру молекулы, и в этом случае его называют мономолекулярным.

**Поверхностными явлениями называют процессы, происходящие на границе раздела фаз и обусловленные особенностями состава и строения поверхностного (пограничного) слоя.**

Все поверхности раздела в зависимости от агрегатного состояния граничных фаз делят на два типа:

1) подвижные поверхности раздела между жидкостью и газом (ж — г) и двумя несмешивающимися жидкостями (ж — ж);

2) неподвижные поверхности раздела между твердым телом и газом (т — г), твердым телом и жидкостью (т — ж), твердым телом и твердым телом (т — т).

Площадь поверхности раздела при данной массе возрастает с уменьшением размеров частей, на которые разделяется система.

**Пример.** Площадь поверхности твердого тела, имеющего форму куба объемом 1 см$^3$, равна 6 см$^2$. При измельчении (рис. 10.2) суммарный объем и масса всех кубиков остаются теми же самыми, тогда как суммарная площадь поверхности возрастает (табл. 10.1).

Влияние поверхности раздела фаз на свойства системы возрастает с увеличением удельной поверхности.

**Величина, измеряемая суммарной площадью граничной поверхности фазы ($s_{сум}$), отнесенной к ее объему ($V$), называется удельной поверхностью ($s_{уд}$) фазы.**

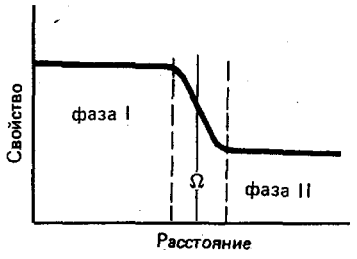



Рис. 10.1. Изменение свойств по мере удаления от поверхности раздела фаз:
Ω — переходная область (поверхностный слой)

Таблица 10.1. **Рост поверхности раздела с уменьшением размеров частиц**

| Длина ребра, м | Число кубиков | Суммарная площадь, $м^2$ |
|---|---|---|
| $10^{-2}$ | 1 | $6 \cdot 10^{-4}$ |
| $10^{-3}$ | $10^3$ | $6 \cdot 10^{-3}$ |
| $10^{-4}$ | $10^6$ | $6 \cdot 10^{-2}$ |
| $10^{-5}$ | $10^9$ | $6 \cdot 10^{-1}$ |
| $10^{-6}$ | $10^{12}$ | $6 \cdot 10^{0}$ |
| $10^{-7}$ | $10^{15}$ | $6 \cdot 10^{1}$ |
| $10^{-8}$ | $10^{18}$ | $6 \cdot 10^{2}$ |
| $10^{-9}$ | $10^{21}$ | $6 \cdot 10^{3}$ |

$$s_{уд} = s_{сум}/V. \qquad (10.1)$$

В частности, общую энергию Гиббса $G$ системы можно разделить на два слагаемых — энергию Гиббса объемной фазы $G_V$ и поверхностную энергию Гиббса $G_s$:

$$G = G_V + G_s. \qquad (10.2)$$

Энергия Гиббса объемной фазы пропорциональна ее массе, а следовательно, объему, занимаемому системой:

$$G_V = kV. \qquad (10.3)$$

Поверхностная энергия Гиббса системы пропорциональна площади межфазной поверхности:

$$G_s = \sigma s, \qquad (10.4)$$

где $G_s$ — поверхностная энергия Гиббса системы, Дж; $\sigma$ — коэффициент пропорциональности, называемый поверхностным натяжением, Дж/м$^2$; $s$ — площадь межфазной поверхности, м$^2$

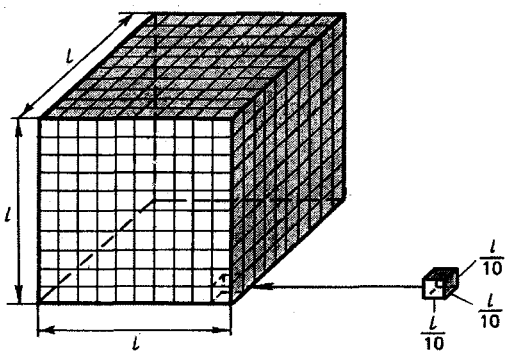



Рис. 10.2. Изменение суммарной поверхности единицы объема при измельчении:
число маленьких кубов 1000; поверхность большого куба $6l^2$; поверхность маленького куба $6l^2$; суммарная поверхность маленьких кубов $60l^2$

**Поверхностное натяжение $\sigma$ есть величина, измеряемая энергией Гиббса, приходящейся на единицу площади поверхностного слоя. Оно численно равно работе, которую необходимо совершить для образования единицы поверхности раздела фаз при постоянной температуре.**

С учетом соотношений (10.3) и (10.4) уравнение (10.2) принимает вид

$$G = kV + \sigma s. \qquad (10.5)$$

$$\frac{G}{V} = k + \sigma s_{уд}. \qquad (10.6)$$

Из этого уравнения следует, что энергия Гиббса в расчете на единицу объема системы линейно возрастает с увеличением удельной поверхности системы. При малых значениях удельной поверхности $s_{уд}$ можно пренебречь поверхностной энергией Гиббса по сравнению с общей энергией Гиббса системы. При больших значениях $s_{уд}$ необходимо учитывать поверхностную энергию Гиббса.

Живые организмы представляют собой системы с очень развитыми поверхностями раздела, к которым относят кожные покровы, поверхность стенок кровеносных сосудов, слизистые оболочки, клеточные мембраны, мембраны ядер, митохондрий, лизосом и т. д. Так, например, поверхность кожи взрослого человека составляет 1,5—1,6 м$^2$, площадь поверхности эритроцитов всей крови человека составляет 2500—3800 м$^2$, площадь поверхности капилляров печени — около 400 м$^2$, площадь поверхности альвеол — около 1000 м$^2$, поверхность скелета — около 2 тыс. км$^2$ и т. д.

Известно, что многие жизненно важные биохимические процессы в организме протекают на поверхности биологических мембран, поэтому для понимания их механизма необходимо знание основных закономерностей, которым подчиняются поверхностные явления.

Молекулы, атомы, ионы, находящиеся на поверхности раздела фаз, не равноценны по своему положению таким же частицам, находящимся в глубине фазы.

Удобно рассмотреть в качестве примера некоторую жидкость, находящуюся в равновесии с собственным паром (рис. 10.3). Молекулы, находящиеся внутри жидкости, окружены со всех сторон подобными. Силы, действующие на них со всех сторон, одинаковы, и равнодействующая этих сил $F_м$ равна нулю. У молекул, находящихся на границе раздела фаз, силы, действующие со стороны жидкой и газообразной фаз, неодинаковы. Молекулярные взаимодействия в вертикальном направлении не уравновешены. Вследствие этого равнодействующая молекулярных сил $F_м$ не равна нулю и направлена в глубь жидкой фазы. При выходе молекул на поверхность совершается работа $W_s$

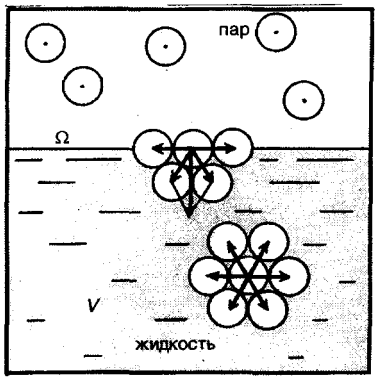



Рис. 10.3. Межмолекулярные силы, действующие на молекулу в поверхностном слое и в объеме жидкости

Таблица 10.2. **Поверхностное натяжение различных жидкостей на границе с воздухом при 293 К**

| Жидкость | σ, мДж/м² | Жидкость | σ, мДж/м² |
|---|---|---|---|
| Вода | 72,8 | Хлороформ | 27,1 |
| Глицерин | 64,7 | Этанол | 22,3 |
| Касторовое масло | 36,4 | Метанол | 22,6 |
| Уксусная кислота | 27,6 | Этиловый спирт | 17,1 |
| Оливковое масло | 33,0 | Сыворотка крови | 45,4 |
| Ртуть | 436 | Фенол | 42,3 |
| | | Бензол | 29,4 |

против этой силы. В результате возникает поверхностный слой молекул с избыточной поверхностной энергией Гиббса.

Из многочисленных методов измерения поверхностного натяжения в биохимических, физиологических и клинических исследованиях чаще всего используют сталагмометрический метод и метод продавливания пузырьков воздуха.

Поверхностное натяжение у различных жидкостей колеблется в значительных пределах (табл. 10.2) и зависит от природы жидкости, ее температуры, давления, а для растворов и от концентрации растворенных веществ.

Поверхностное натяжение на границе жидкость — газ возрастает с увеличением взаимодействия между молекулами жидкости.

Поверхностное натяжение жидкостей уменьшается с ростом температуры и вблизи критической температуры становится равным нулю (исчезает поверхность раздела фаз).

С увеличением давления поверхностное натяжение на границе жидкость — газ уменьшается, так как возрастает концентрация молекул в газовой фазе и сила $F_м$ уменьшается.

## 10.2. Поверхностные явления на границах раздела жидкость — газ, жидкость — жидкость. Поверхностная активность

Растворенные вещества могут повышать, понижать и практически не влиять на поверхностное натяжение жидкостей.

**Способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя называется поверхностной активностью.**

Мерой поверхностной активности является первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус:

$$g = -\frac{d\sigma}{dc}. \qquad (10.7)$$

$$g = -\frac{d\sigma}{dc}. \qquad (10.7)$$

В узких интервалах концентраций производная может быть заменена отношением конечных изменений:

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}. \qquad (10.8)$$

Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — жидкость зависит от природы соприкасающихся фаз. Оно тем больше, чем меньше силы молекулярного взаимодействия между

разнородными молекулами. Температура раствора и концентрация растворенных веществ оказывают такое же влияние на поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — жидкость, как и в случае границы раздела жидкость — газ. Давление практически не влияет на эту величину.

Поверхностное натяжение биологических жидкостей используют в диагностических целях. Так, поверхностное натяжение плазмы крови подвержено значительным колебаниям при различных заболеваниях (анафилактический шок, рак и др.).

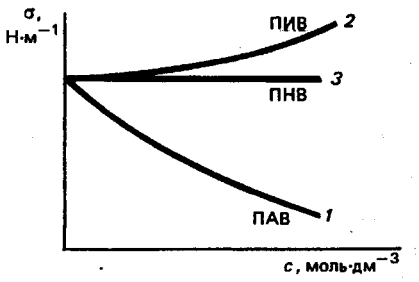



Рис. 10.4. Зависимости поверхностного натяжения растворов от концентрации: *1* — поверхностно-активных, *2* — поверхностно-инактивных и *3* — не влияющих на величину поверхностного натяжения веществ

С возрастом человека поверхностное натяжение сыворотки крови уменьшается. Поверхностное натяжение играет значительную роль в таких явлениях, как деление клеток, фагоцитоз, пиноцитоз, амебоидное движение, изменение проницаемости клеточных мембран и др.

**Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества.** При растворении в данной жидкости какого-либо вещества наблюдают следующие случаи.

1. Растворенное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя ($\sigma_{р\text{-}р} < \sigma_0$). Такие вещества получили название поверхностно-активных (ПАВ), так как для них $g > 0$. По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения, например спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки и др.

2. Растворенное вещество незначительно повышает поверхностное натяжение растворителя ($\sigma_{р\text{-}р} > \sigma_0$). Такие вещества называют поверхностно-инактивными (ПИВ). Для них $g < 0$. По отношению к воде поверхностно-инактивными веществами являются неорганические кислоты, основания, соли и такие органические соединения, как глицерин, α-аминокислоты и др.

3. Растворенное вещество практически не изменяет поверхностного натяжения растворителя ($\sigma_{р\text{-}р} = \sigma_0$); поверхностно неактивными (ПНВ) по отношению к воде веществами являются сахароза и ряд других.

На рис. 10.4 показаны зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворов указанных классов веществ.

В дальнейшем, ввиду большой биологической важности, будут рассмотрены главным образом ПАВ.

Чтобы вещество обладало способностью понижать поверхностное натяжение растворителя, необходимо, чтобы молекулы этого вещества состояли из неполярной(гидрофобной)углеводо-

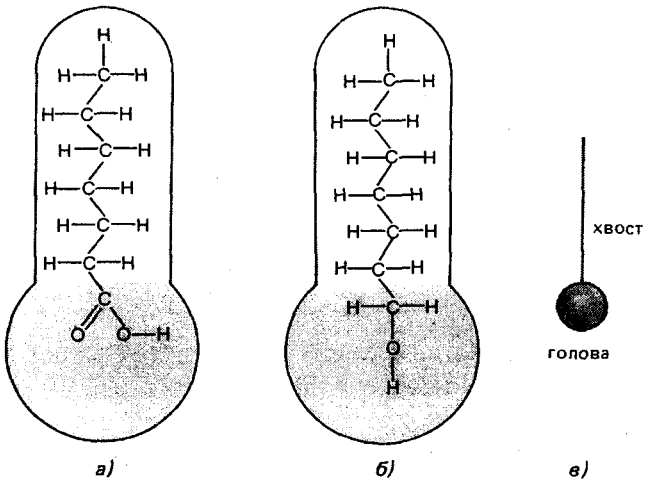



Рис. 10.5. Модель молекулы поверхностно-активного вещества:
*а* — строение гептановой кислоты; *б* — строение гептанового спирта; *в* — общая модель молекул ПАВ

родной части («хвост») и полярной гидрофильной группы («голова»). Такие вещества называются *дифильными*. К полярным относятся группы

—OH, —COOH, —C(=O)—O—, —$NH_2$, —C(=N)—, —$SO_3$ и др.

Схематически строение молекулы ПАВ изображено на рис. 10.5.

Зависимость поверхностного натяжения при постоянной температуре от концентрации растворенного вещества называют изотермой поверхностного натяжения (рис. 10.6). Как следует из рис. 10.6, с ростом концентрации ПАВ поверхностная активность понижается. Она имеет наибольшее значение в области малых концентраций и наименьшее значение в области больших концентраций.

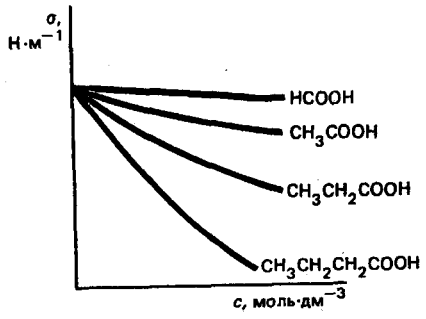



Рис. 10.6. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда жирных кислот

Поверхностная активность зависит от природы поверхностно-активного вещества. Согласно правилу Дюкло — Траубе,

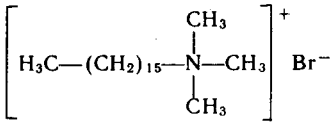
**поверхностная активность вещества одного и того же гомологического ряда возрастает при-**

**близительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу —$CH_2$—.(для разбавленных растворов).**

Правило хорошо иллюстрируется семейством кривых, изображенных на рис. 10.6. В ряде случаев биологическая активность (например, наркотическое действие, бактерицидность и др.) веществ одного и того же гомологического ряда возрастает с увеличением их поверхностной активности, т. е. в соответствии с правилом Дюкло-Траубе.

ПАВ, как и все вещества в зависимости от способности к диссоциации, делят на электролиты (*ионогенные* ПАВ) и неэлектролиты (*неионогенные* ПАВ). Ионогенные ПАВ подразделяют на катионактивные, анионактивные и амфотерные.

В качестве примера катионных ПАВ, применяемых в медицине, можно привести цетилтриметил — аммония бромид



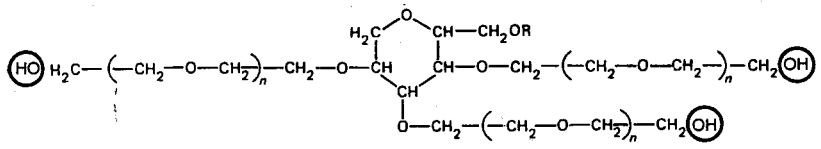
анионных ПАВ — натрия лаурилсульфат

$$[H_3C—(CH_2)_{11}—SO_3]^-Na^+$$

к амфотерным относится хлоргидрат алкилдиаминоэтилглицина

$$[H_3C—(CH_2)_{11}—(CH_2)_2—NH(CH_2)_2—NH—CH_2—COOH]HCl$$

К неиногенным ПАВ, применяемым в медицине, относятся твины (сложные эфиры ангидросорбита и жирных кислот, алкилированных окисью этилена), имеющие общую формулу



и спаны (сложные эфиры сорбита и жирных кислот), имеющие общую формулу

$$HOCH_2—(CHOH)_4—CH_2OOCR$$

Катионные и анионные ПАВ применяют в хирургии в качестве антисептиков. Например, четвертичные аммониевые соединения приблизительно в 300 раз эффективнее фенола по губительному действию в отношении микроорганизмов.

Анионные и катионные ПАВ при длине алкильного радикала от $C_8$ до $C_{14}$ обладают ярко выраженной антифаговой активностью.

Антимикробное действие ПАВ связывают с их влиянием на проницаемость клеточных мембран, а также ингибирующим действием на ферментативные системы микроорганизмов.

Неиногенные ПАВ практически не обладают противомикробным действием.

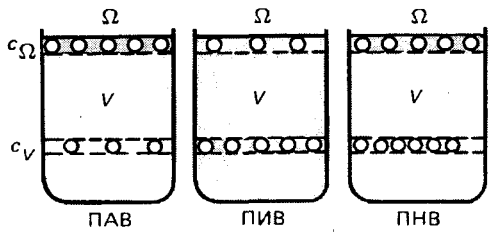



Рис. 10.7. Возможные случаи распределения растворенного вещества между поверхностным слоем и объемом фазы

**Адсорбция на границе раздела жидкость — газ.** Любая система в соответствии со вторым началом термодинамики стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, в котором она обладает минимальным запасом энергии Гиббса ($G_s = \sigma s$). Следовательно, она стремится к минимуму поверхностной энергии Гиббса ($G_s \rightarrow G_{мин}$).

Поверхностное натяжение при прочих равных условиях определяется природой вещества. Поэтому система, образованная одним компонентом ($\sigma = \text{const}$), может понизить запас своей поверхностной энергии Гиббса в данных условиях только одним путем — принять форму, при которой поверхность раздела фаз минимальна ($s \rightarrow s_{мин}$). Из разных геометрических форм одинаковой массы данного вещества минимальной поверхностью обладает сфера. Этим, в частности, объясняется сферическая форма падающих капелек жидкости (дождя).

Система, состоящая больше чем из одного компонента, помимо уменьшения поверхности, может понизить поверхностную энергию Гиббса перераспределением растворенного вещества между объемом фазы и поверхностным (пограничным) слоем.

Теоретически можно представить три случая распределения растворенного вещества между граничным слоем и объемом фазы (рис. 10.7, *а*, *б*, *в*).

1) концентрация растворенного вещества в поверхностном слое ($c_\Omega$) больше, чем в объеме фазы ($c_V$);

2) концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме фазы;

3) концентрация растворенного вещества в поверхностном слое такая же, как и в объеме фазы.

ПАВ накапливаются в поверхностном слое ($c_\Omega > c_V$). При этом система уменьшает запас поверхностной энергии Гиббса, ПИВ накапливаются в объеме фазы ($c_\Omega < c_V$), так как в этом случае запас поверхностной энергии Гиббса уменьшается.

У веществ, не влияющих на поверхностное натяжение растворителя, концентрации в поверхностном слое и в объеме фазы будут одинаковы $c_\Omega = c_V$, так как перераспределение вещества не меняет поверхностное натяжение.

**Самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией.**

Измеряется адсорбция (Г) в моль/см$^2$ или моль/м$^2$. Ее можно вычислить по уравнению

$$\Gamma = \frac{(c_\Omega - c_V)V_s}{s}, \qquad (10.9)$$

где $V_s$ — объем поверхностного слоя.

Адсорбция ПАВ положительна ($\Gamma > 0$), поскольку $c_\Omega > c_V$. Адсорбция ПНАВ отрицательна ($\Gamma > 0$), так как $c_\Omega < c_V$. Для веществ, не влияющих на величину поверхностного натяжения, $\Gamma = 0$, здесь $c_\Omega = c_V$.

Адсорбция вещества X представляет собой обратимый процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия. При равновесии скорость адсорбции равна скорости обратного процесса — десорбции:

$$X(s) \underset{\text{адсорбция}}{\overset{\text{десорбция}}{\rightleftharpoons}} X(V)$$

**Зависимость адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют изотермой адсорбции.**

Адсорбцию на границе раздела жидкость — газ непосредственно не измеряют, а вычисляют с помощью *уравнения Гиббса*, которое выведено на основании 2-го начала термодинамики:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc}\frac{c}{RT}, \qquad (10.10)$$

где $\Gamma$ — количество адсорбированного вещества, моль/м$^2$; $c$ — молярная концентрация растворенного вещества, моль/дм$^3$; $R$ — газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(моль · К); $-\frac{d\sigma}{dc}$ — поверхностная активность.

Таким образом, для нахождения адсорбции необходимо знать поверхностную активность при данной концентрации и температуре.

Проверка уравнения Гиббса проводилась различными методами и показала хорошее совпадение экспериментально определенной величины адсорбции и вычисленной по уравнению Гиббса (табл. 10.3).

Таблица 10.3. **Теоретические и экспериментальные значения адсорбции**

| ПАВ | $\Gamma_{экс} \cdot 10^7$, моль/см$^2$ | $\Gamma_{выч} \cdot 10^7$, моль/см$^2$ |
|---|---|---|
| Фенол | 4,1 | 4,8 |
| Капроновая кислота | 6,2 | 6,3 |
| Гидрокоричная кислота | 5,6 | 5,1 |

График типичной экспериментальной изотермы представлен на рис. 10.8. При очень малых равновесных концентрациях адсорбция пропорциональна концентрации, что находит выражение в прямолинейном ходе изотермы адсорбции (участок *1*). С дальнейшим ростом концентрации рост адсорбции замедляется и этот участок изотермы изображается параболической кривой

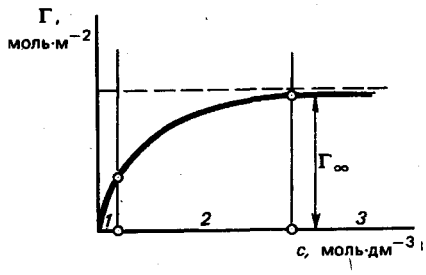



Рис. 10.8. Изотерма адсорбции поверхностно-активного вещества на границе раздела раствор — газ

(участок *2*). При больших концентрациях адсорбция достигает предельного значения ($\Gamma\infty$), которое не изменяется с дальнейшим увеличением концентрации растворенного вещества (участок *3*). Графически этот участок изображается горизонтальной прямой.

Помимо концентрации растворенного вещества, адсорбция зависит от природы вещества и температуры. Для веществ одного и того же гомологического ряда адсорбция изменяется в соответствии с правилом Дюкло — Траубе (рис. 10.9). С ростом температуры адсорбция уменьшается.

Для описания экспериментально наблюдаемой изотермы предложено более 20 уравнений. Из них наиболее часто в медико-биологических исследованиях используют изотермы Фрейндлиха и Лэнгмюра.

1. Изотерма Фрейндлиха:

$$\Gamma = K_\Phi c^n, \qquad (10.11)$$

где $K_\Phi$ — константа, численно равная адсорбции при равновесной концентрации, равной единице; $n$ — константа, определяющая кривизну изотермы адсорбции, ее значение колеблется в пределах от 0,1 до 0,6.

Изотерма Фрейндлиха представляет собой уравнение параболической кривой. Оно применимо лишь при средних значениях равновесных концентраций. Для нахождения постоянных в уравнении Фрейндлиха его логарифмированием приводят к уравнению прямой:

$$\lg \Gamma = \lg K_\Phi + n \lg c. \qquad (10.12)$$

Отрезок ординаты от начала осей координат до ее пересечения с прямой численно равен $\lg K_\Phi$, а тангенс угла $\varphi$ наклона прямой численно равен $n$ (рис. 10.10).

2. Изотерма Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{a + c}, \qquad (10.13)$$

где $\Gamma_\infty$ — константа, равная предельной ад-

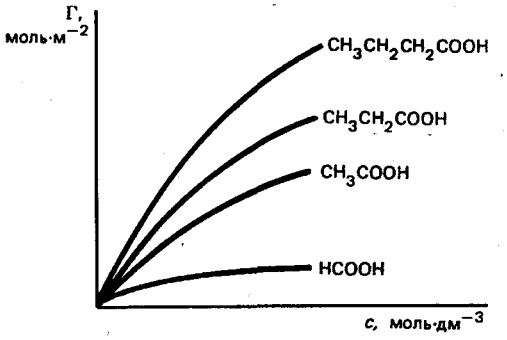



Рис. 10.9. Семейство изотерм адсорбции для гомологического ряда жирных кислот

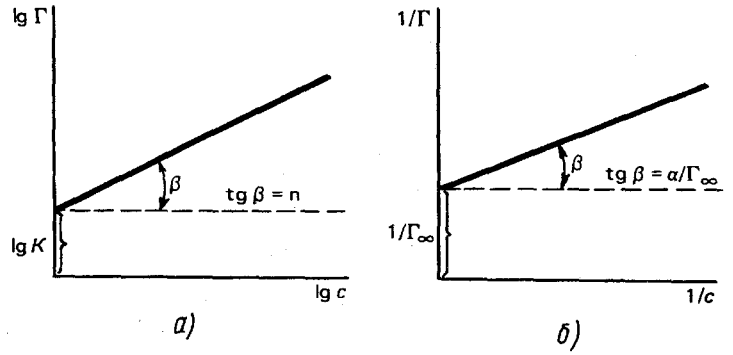



Рис. 10.10. Математическая обработка изотерм адсорбции:
*а* — нахождение констант в уравнении Фрейндлиха графическим методом;
*б* — нахождение констант в уравнении Лэнгмюра графическим методом

сорбции, наблюдаемой при относительно больших равновесных концентрациях, моль/м$^2$; $\alpha$ — константа, равная отношению константы скорости десорбции и константе скорости адсорбции. Она численно совпадает с равновесной концентрацией, при которой $\Gamma = {}^1/_2\Gamma\infty$.

В отличие от уравнения Фрейндлиха уравнение Лэнгмюра описывает ход экспериментальной изотермы при всех возможных значениях равновесных концентраций растворенного вещества.

При малых концентрациях, когда $c \ll \alpha$, уравнение (10.13) приобретает вид

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty}{\alpha} c.$$

Такая зависимость является уравнением прямой, проходящей через начало осей координат. При больших концентрациях, когда $c \gg \alpha$, уравнение (10.13) принимает вид

$$\Gamma = \Gamma_\infty.$$

Такая зависимость является уравнением прямой, проходящей параллельно оси абсцисс и отсекающей на оси ординат отрезок, численно равный $\Gamma_\infty$.

Для нахождения числовых значений констант в уравнении Лэнгмюра его приводят к уравнению прямой. Для этого единицу делят на обе части уравнения (10.13):

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{\alpha}{\Gamma_\infty}\frac{1}{c}. \qquad (10.14)$$

Уравнение (10.14) является уравнением прямой, не проходящей через начало осей координат. Отрезок ординаты от начала осей координат до ее пересечения с прямой численно равен $1/\Gamma_\infty$, а тангенс угла наклона прямой численно равен $\alpha/\Gamma_\infty$ (см. рис. 10.10).

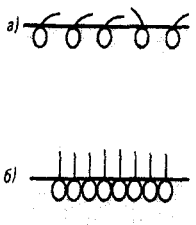



Рис. 10.11. Строение мономолекулярного слоя по Лэнгмюру

**Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран.** Существование минимального значения поверхностного натяжения у растворов ПАВ и предельного значения адсорбции ($\Gamma_\infty$) позволили И. Лэнгмюру (1881—1957) высказать предположение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят из двух частей: полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе (например, к воде) втягивается в нее. В то же время неполярная группа выталкивается в неполярную фазу (рис. 10.11).

При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы «лежат» на поверхности полярной жидкости, а полярные группировки погружены в нее (рис. 10.11, *а*).

С увеличением концентрации ПАВ в растворе число молекул, находящихся в поверхностном слое, возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя (рис. 10.11, *б*), в котором молекулы ПАВ предельно ориентированы. Этот слой образно называется молекулярным частоколом Лэнгмюра. Существование мономолекулярного насыщенного слоя хорошо объясняет постоянство предельной адсорбции $\Gamma_\infty$ у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

Используя представления Лэнгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Очевидно, что предельная адсорбция ($\Gamma_\infty$) численно равна избыточному количеству ПАВ (моль), приходящемуся на единицу поверхности раздела ($м^2$). Произведение предельной адсорбции на постоянную Авогадро ($\Gamma_\infty N_A$) определяет число молекул, которое занимает единицу площади. Из этого следует, что площадь поперечного сечения молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое можно рассчитать по уравнению:

$$s_{мол} = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}. \qquad (10.15)$$

Произведение предельной адсорбции $\Gamma_\infty$ на молярную массу ПАВ ($M$) равно массе ПАВ ($m$), приходящейся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя:

$$m = \Gamma_\infty M.$$

Тогда длина молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, равная толщине этого слоя $l$, может быть вычислена с помощью уравнения

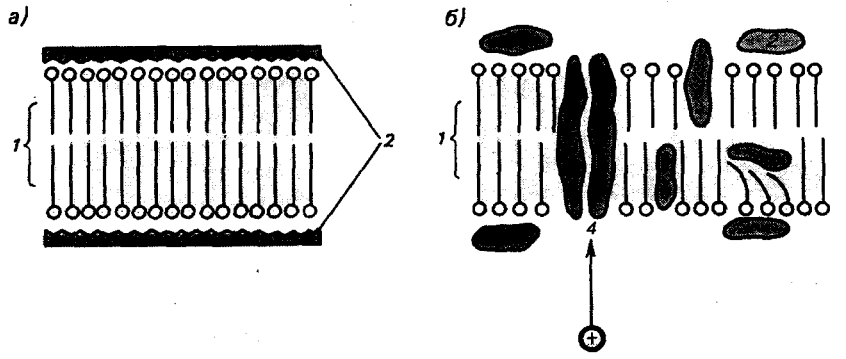



Рис. 10.12. Модели строения биологической мембраны:
*а* — по Даниэли и Давсону: *1* — липидный бислой; *2* — мономолекулярный слой белков; *б* — мозаичная модель: *1* — липидный бислой; *2* — поверхностный слой белков; *3* — интегральные белки; *4* — ионный канал

$$l = \frac{m}{\rho} = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}, \qquad (10.16)$$

где $\rho$ — плотность ПАВ, кг/м$^3$; $\Gamma_\infty$ — предельная адсорбция, моль/м$^2$; $M$ — молярная масса, кг/моль. (По определению, $V = m/\rho$, $V = sl$; так как $s = 1$ м$^2$, то численно $V = l$.)

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграло большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран.

Е. Горшнер и Г. Грендел (1925) в опытах с липидами, экстрагированными из мембран эритроцитов, установили, что площадь образованного ими мономолекулярного слоя практически вдвое больше суммарной поверхности самих эритроцитов.

Этот факт позволил Ф. Даниэли и Г. Давсону (1931—1933) предложить первую общепринятую модель биологической мембраны. Согласно этой модели основным элементом мембранных структур клетки является бимолекулярный слой из молекул липидов, полярные группировки которых направлены наружу, а неполярные углеводородные радикалы — внутрь (рис. 10.12, *а*).

Полярные группы взаимодействуют с белками. Даниэли и Давсон предполагали, что белки образуют симметричные мономолекулярные слои на внешней и внутренней стороне липидного бислоя. Позднее было установлено асимметричное распределение белков в клеточных мембранах. Среди мембранных белков имеются такие, которые способны взаимодействовать с гидрофобными радикалами и проникать в глубь мембраны (интегральные белки). Так как часть поверхности мембраны свободна от белков (у эритроцитов около 30 %, у микросомальных мембран около 20 %), в настоящее время наиболее принятой является мозаичная модель мембраны (рис. 10.12, *б*). Макро-

молекулы интегральных белков, пронизывающих мембрану, могут образовывать поры — ионные каналы, которые обладают избирательной проницаемостью для различных ионов.

## 10.3. Адсорбция на границе раздела твердое тело — газ

Явление концентрирования газов на границе твердое тело — газ (адсорбция газов твердыми телами) было открыто в конце XVIII в. независимо шведским химиком и фармацевтом К. Шееле (1742—1786) и итальянским проф. Ф. Фонтана (1730—1805).

Ф. Фонтана обнаружил, что свежепрокаленный древесный уголь обладает способностью поглощать различные газы в объемах, значительно превосходящих его собственный объем.

К. Шееле установил, что в ряде случаев этот процесс обратим: при изменении условий поглощенный газ может выделяться.

**Твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом; вещество, которое адсорбируется на поверхности адсорбента, называют адсорбтивом или адсорбатом.**

Любая твердая поверхность при рассмотрении в электронном микроскопе оказывается шероховатой. Наблюдаемые неровности — микродефекты превышают атомные размеры в десятки и сотни раз (десятки нанометров). Наличие таких микродефектов обусловливает некоторый избыточный запас поверхностной энергии Гиббса системы. В соответствии с уравнением (10.4) эта энергия тем больше, чем больше удельная поверхность системы.

Адсорбция обусловлена силами, действующими на поверхности адсорбента. Эти силы имеют ту же природу, что и силы молекулярного притяжения (ван-дер-ваальсовы силы), обусловливающие, например, конденсацию пара в жидкость. Так же, как в жидкости (см. рис. 10.3), силовое поле любой молекулярной частицы (молекулы, атома, иона) адсорбента, находящейся в его объеме, полностью компенсировано силовыми полями соседних частиц. Силовые поля частиц адсорбента, расположенных на его поверхности, компенсированы частично (рис. 10.13). Поэтому на поверхности адсорбента действуют остаточные силы, способные притягивать молекулы веществ, находящихся в контакте с поверхностью адсорбента. В энергетическом отношении участки поверхности твердого тела неравноценны. Адсорбция в первую очередь происходит на участках поверхности с наибольшим локальным запасом поверхностной энергии Гиббса.

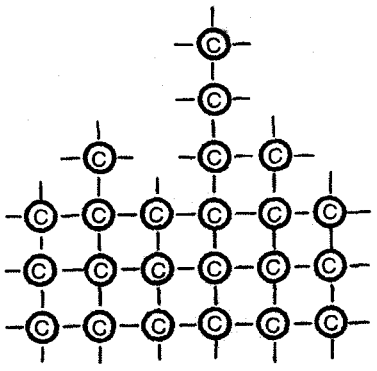


Рис. 10.13. Схема, иллюстрирующая неоднородную поверхность адсорбента

В зависимости от характера действующих сил различают *физическую* и *химическую* адсорбцию. Для физической адсорбции характерны небольшая теплота ($\Delta H$ от —4 до —40 кДж/моль) и обратимость процесса. Адсорбция газов твердыми телами протекает с большой скоростью, поэтому адсорбционное равновесие устанавливается практически мгновенно:

$$\overset{A}{\text{Адсорбент}} + \overset{X}{\text{Адсорбат}} \rightleftarrows \overset{AX}{\text{Адсорбционный комплекс}};\ \Delta H$$

Теплоты химической адсорбции находятся в пределах от —40 до —400 кДж/моль и по своему характеру процесс является необратимым.

При взаимодействии газа с адсорбентом наряду с адсорбцией, представляющей собой типично поверхностный процесс, может происходить поглощение газа или пара всем объемом твердого тела, а также их конденсация в узких порах.

**Поглощение вещества всей массой адсорбента называется абсорбцией. Переход поглощаемого газа или пара в жидкое состояние в узких порах адсорбента называется капиллярной конденсацией.**

Капиллярная конденсация происходит вследствие того, что давление насыщенного пара над сильно вогнутым мениском жидкости в узком капилляре меньше давления насыщенного пара данной жидкости над плоской ее поверхностью.

В реальных условиях эти процессы протекают совместно. Разделить или идентифицировать их в большинстве случаев трудно. Поэтому для характеристики взаимодействия адсорбента с адсорбтивом применяется более общий термин — сорбция.

**Сорбция представляет собой сложный физико-химический процесс, который можно рассматривать как сумму более простых процессов — адсорбции, абсорбции и капиллярной конденсации.**

Поглотитель принято называть *сорбентом*, а поглощаемое вещество — *сорбтивом* или *сорбатом*.

**Если поглощение сорбтива происходит вследствие его химического взаимодействия с сорбентом, то такой процесс называется хемосорбцией.**

Хемосорбция часто протекает только на поверхности сорбента. Например, при поглощении кислорода алюминием на поверхности металла образуется тонкая пленка оксида алюминия, не проницаемая для кислорода и предотвращающая распространение процесса в глубину металла.

Количество адсорбированного газа может быть определено как по приращению массы адсорбента, так и по уменьшению давления адсорбата.

**Адсорбция $a$ газа на твердом теле измеряется количеством газа, адсорбированным единицей массы твердого тела (моль/кг или моль/г).**

Адсорбция зависит от температуры, давления и природы адсорбата, удельной поверхности и природы адсорбента.

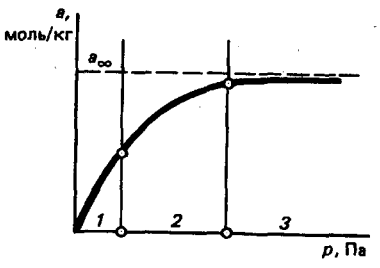



Рис. 10.14. Изотерма адсорбции газа на твердом теле

На поверхности твердого тела при прочих равных условиях лучше адсорбируются те газы, которые легче конденсируются в жидкость. Например, активированный уголь хорошо адсорбирует хлор ($T_{кип} = 239{,}7$ К), аммиак ($T_{кип} = 240$ К), но не адсорбирует оксид углерода (II) ($T_{кип} = 83$ К), азот ($T_{кип} = 77{,}0$ К), водород ($T_{кип} = 20{,}0$ К).

Вследствие плохой адсорбции в зоне пожара, где много углерода (II) оксида, нельзя пользоваться обычным противогазом.

Неполярные адсорбенты, например графитизированная сажа, лучше адсорбируют неполярные органические соединения. Адсорбция таких соединений тем больше, тем выше их молекулярная масса.

Полярные адсорбаты лучше адсорбируются на поверхности ионных кристаллов. На поверхности адсорбентов, являющихся оксидами, как правило, имеются гидроксильные группы, поэтому они хорошо адсорбируют воду, спирты, амины и аналогичные полярные соединения.

Адсорбция зависит от давления адсорбата. В случае неосложненной адсорбции с ростом давления адсорбция возрастает до некоторого предельного значения $a_\infty$ (рис. 10.14). Как видно из рис. 10.14, изотерма адсорбции газа, как и для адсорбции растворенных веществ, состоит из трех участков (см. рис. 10.8).

Адсорбция газов на твердых телах — экзотермический процесс, т. е. сопровождается выделением теплоты. Обратный процесс — десорбция является эндотермическим процессом, т. е. сопровождается поглощением теплоты. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье с ростом температуры адсорбция газов твердыми телами уменьшается. С молекулярно-кинетической точки зрения уменьшение адсорбции с ростом температуры, очевидно, связано с увеличением интенсивности теплового движения молекул адсорбата. При одной и той же массе адсорбента адсорбция возрастает с увеличением удельной поверхности.

Для описания экспериментально наблюдаемой изотермы адсорбции, как и в случае границы раздела жидкость — газ, предложено большое число уравнений.

Чаще других используют уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра, анализ которых приведен в разделе 10.1.

Уравнение изотермы адсорбции теоретически выведено И. Лэнгмюром, исходя из следующих предпосылок:

1) адсорбция молекул адсорбата происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на вполне определенных ее участках, называемых *адсорбционными центрами*. При малых давле-

ниях заполняется лишь часть поверхности, соответствующая адсорбции;

2) адсорбционный центр удерживает только одну молекулу адсорбата. При больших давлениях адсорбционных центров образуется мономолекулярный слой, соответствующий предельной адсорбции;

3) адсорбированные молекулы находятся на адсорбционном центре только в течение определенного — «времени жизни»:

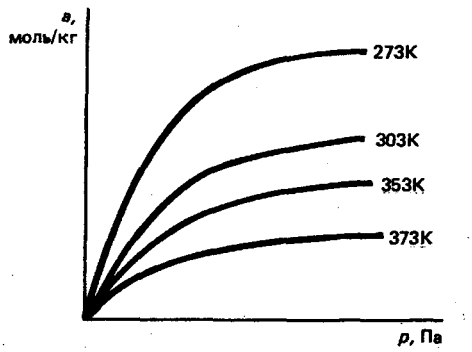



Рис. 10.15. Адсорбция $SO_2$ на угле при различных температурах

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \qquad (10.17)$$

где $\tau$ — время пребывания молекулы адсорбата на поверхности адсорбента («время жизни»); $\tau_0$ — период колебания молекулы адсорбата перпендикулярно поверхности адсорбента; $\Delta H$ — теплота адсорбции.

Затем молекулы отрываются и переходят в газовую фазу (десорбируются). Как следует из уравнения (10.17), при повышении температуры среднее время пребывания молекул адсорбата на поверхности адсорбента уменьшается, и следовательно, адсорбция уменьшается (рис. 10.15).

В соответствии с законом действующих масс скорость адсорбции пропорциональна давлению адсорбата $p$ и числу свободных центров $(a_\infty - a) / N_A$ ($N_A$ — постоянная Авогадро):

$$v_a = k_a p(a_\infty - a)/N_A,$$

где $k_a$ — константа скорости адсорбции.

Соответственно скорость десорбции $v_д$ пропорциональна числу занятых центров $a$:

$$v_д = k_д a/N_A,$$

где $k_д$ — константа скорости десорбции.

При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны. Отсюда получают уравнение адсорбции Лэнгмюра

$$a = a_\infty \frac{p}{\alpha + p}, \qquad (10.18)$$

где $a$ — адсорбция при данных условиях; $a_\infty$ — предельная адсорбция; $\alpha = k_д/k_a$ и представляет собой константу адсорбционного равновесия $A + X \rightleftarrows AX$ (X — молекула адсорбата, AX — адсорбционный комплекс).

## 10.4. Адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор

Адсорбция растворенных веществ твердыми адсорбентами является более сложным процессом, чем адсорбция газов твердыми телами, так как она осложнена рядом факторов:

1) присутствием третьего компонента — растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбата за места на поверхности адсорбента;

2) взаимодействием между молекулами адсорбата и растворителя;

3) электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами адсорбата, если он является электролитом.

**Молекулярная адсорбция.** Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. русским химиком и фармацевтом Т. Е. Ловицем (1757—1804).

Неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется молекулярной адсорбцией.

В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Адсорбцию определяют по разности концентраций исходного и равновесного растворов адсорбата

$$a = \frac{(c_0 - c)V}{m}, \qquad (10.19)$$

где $c_0$ — исходная концентрация адсорбата, моль·л$^{-1}$; $c$ — равновесная концентрация адсорбата, моль·л$^{-1}$; $V$ — объем раствора адсорбата, из которого происходила адсорбция, л; $m$ — масса адсорбента, кг; $a$ — адсорбция, моль·кг$^{-1}$.

Адсорбция зависит от природы и концентрации адсорбента, температуры, природы адсорбента и растворителя, удельной поверхности адсорбента.

Отечественный физико-химик П.А. Ребиндер (1898—1972) сформулировал правило выравнивания полярностей:

> **на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбаты из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах — неполярные адсорбаты из полярных растворителей.**

Для системы адсорбат — адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию может быть также сформулировано в виде правила:

> **чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбат, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется — тем лучше из него адсорбируется.**

Эти правила можно объяснить тем, что процесс адсорбции из растворов определяется не только энергией взаимодействия между молекулами адсорбата и активными адсорбционными центрами адсорбента, но и энергией взаимодействия между молекулами растворителя и активными адсорбционными центрами.

Как было сказано ранее, адсорбция является экзотермическим процессом. Поэтому с повышением температуры адсорбция уменьшается. Молекулярно-кинетические представления также подтверждают справедливость подобного заключения. Однако в ряде случаев наблюдают обратную зависимость. В узком температурном интервале при достаточно большом температурном коэффициенте растворимости адсорбция с ростом температуры может увеличиваться, если при этом растворимость адсорбата в данном растворителе уменьшается.

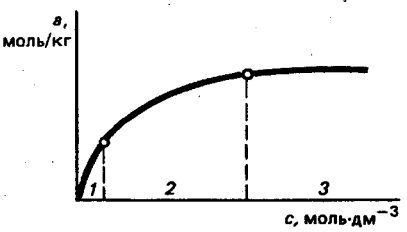



Рис. 10.16. Изотерма адсорбции на границе раздела твердое тело — раствор

С ростом концентрации раствора адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор возрастает до некоторого предельного значения (рис. 10.16). Анализ экспериментально наблюдаемой изотермы аналогичен анализу, приведенному в разделе 10.1.

Для математического описания изотермы адсорбции на границе твердое тело — раствор чаще всего используются уравнения Фрейндлиха ($a = k_\Phi c^n$) и Лэнгмюра $\left(a = a_\infty \frac{c}{a + c}\right)$, анализ которых и методы нахождения числовых значений констант даны в разделе 10.1.

При адсорбции ПАВ на границе раздела твердое тело — раствор так же, как и на границе раствор — газ, наблюдается различная ориентация молекул адсорбата. В системе *полярный адсорбент — неполярный растворитель* молекулы адсорбата обращены полярной частью («головой») к поверхности адсорбента, а неполярная их часть («хвост») погружена в растворитель (рис. 10.17, *а*). В случае системы *неполярный адсорбент — полярный растворитель,* наоборот, неполярная часть молекулы обращена к поверхности адсорбента, а полярная часть погружена в растворитель (рис. 10.17, *б*).

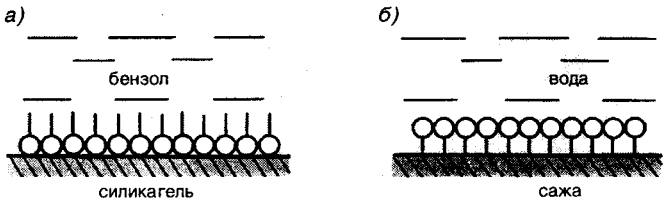



Рис. 10.17. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела твердое тело — раствор

В системах полярный растворитель — малополярный адсорбент — адсорбция ПАВ подчиняется правилу Дюкло—Траубе (см. раздел 10.1).

При адсорбции ПАВ из неполярных растворителей полярными адсорбентами выполняется *обращенное* правило Дюкло—Траубе:

**с ростом длины углеводородного радикала адсорбция уменьшается.**

Обращение правила объясняется тем, что с ростом длины углеводородной цепочки растет растворимость ПАВ в неполярных растворителях.

**Адсорбция сильных электролитов.** В растворах сильных электролитов растворенное вещество находится в полностью ионизированном состоянии. Поэтому их адсорбция обладает рядом характерных особенностей. Ионы адсорбируются лишь на полярных и практически не адсорбируются на неполярных адсорбентах.

Основными факторами, обусловливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются знак заряда поверхности адсорбента, величина и знак заряда иона, его радиус и степень сольватации. На положительно заряженных участках поверхности адсорбента адсорбируются из раствора анионы, на отрицательно заряженных — катионы.

Например, чистый уголь является неполярным адсорбентом, на котором электролиты практически не адсорбируются. Поверхность угля, окисленного в нагретом состоянии кислородом, приобретает полярные группы. В воде и водных растворах такая поверхность заряжается положительно и хорошо адсорбирует анионы:

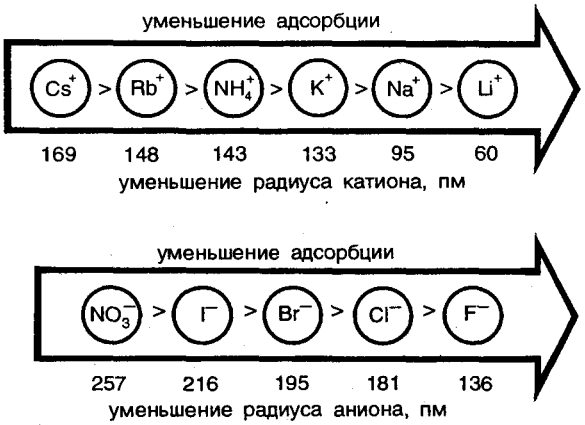
$$[\text{уголь}]^{n+}[n\text{OH}^-] + 2m\text{Na}^+ + m\text{SO}_4^{2-} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [\text{уголь}]^{n+}[(n-2x)\text{OH}^- x\text{SO}_4^{2-}] + 2x\text{OH}^- +$$
$$+ (m-x)\text{SO}_4^{2-} + 2m\text{Na}^+$$

Поверхность угля, обработанного в нагретом состоянии в атмосфере водорода, в воде и водных растворах заряжается отрицательно и хорошо адсорбирует катионы:

$$[\text{уголь}]^{n-}[(n-2x)\text{H}^+ x\text{Ca}^{2+}] + 2x\text{H}^+ + (m-x)\text{Ca}^{2+} + 2m\text{Cl}^-$$

Адсорбционная способность ионов (особенно катионов) на данной поверхности возрастает с увеличением их заряда. Экспериментально также установлено правило, что при одинаковых зарядах адсорбционная способность больше у тех ионов, радиус которых в сольватированном состоянии меньше. В соответствии с этим правилом ионы по их адсорбционной способности располагаются в определенной последовательности, получившей название *лиотропных рядов*.

Лиотропный ряд адсорбции катионов в воде имеет вид




Различают три вида адсорбции сильных электролитов: эквивалентную, избирательную и обменную.

*Эквивалентная адсорбция* встречается редко и характеризуется тем, что и катионы, и анионы адсорбируются на поверхности адсорбента в эквивалентных количествах.

*Избирательная адсорбция* подчиняется правилу, установленному американским физико-химиком К. Фаянсом (1887—1975).

**На поверхности данного адсорбента преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решетку этого адсорбента.**

Иллюстрацией правила Фаянса может служить зарядка поверхности кристаллического осадка серебра иодида, полученного по реакции

$$KI\ (р) + AgNO_3\ (р) = AgI\ (т) + KNO_3\ (р)$$

В случае эквивалентных количеств KI и $AgNO_3$ поверхность осадка не заряжена (рис. 10.18, *а*). При избытке $AgNO_3$ поверхность осадка заряжена положительно (рис. 10.18, *б*), а при избытке KI — отрицательно (рис. 10.18, *в*).

Переход ионов из объемной фазы в поверхностный слой приводит к возникновению двойного электрического слоя (строение

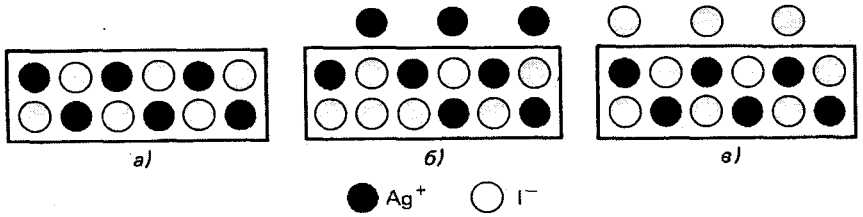



Рис. 10.18. Возникновение заряда на поверхности адсорбента (кристаллов AgI) вследствие избирательной адсорбции:
*а*)— $c(AgNO_3) = c(KI)$; *б*)— $c(AgNO_3) > c(KI)$; *в*)— $c(AgNO_3) < c(KI)$

этого слоя см. ниже, раздел 12.4), подобного конденсатору с двумя заряженными обкладками.

**Ионообменная адсорбция.** Широко распространенный вид адсорбции сильных электролитов.

**Ионообменной адсорбцией называют процесс, в котором адсорбент и раствор обмениваются между собой в эквивалентных количествах одноименно заряженными ионами:**

$$RM_1 + M_2^+ \rightleftarrows RM_2 + M_1^+ \text{ или } RA_1 + A_2^- \rightleftarrows RA_2 + A_1^-$$

где $RM_1$, $RA_1$ — адсорбенты, содержащие катионы $M_1$ или анионы $A_1$ и способные к обмену соответственно с катионом $M_2$ и анионом $A_2$ в растворе. Получили название *ионитов*. Это твердые природные или синтетические вещества, практически нерастворимые в воде и органических растворителях.

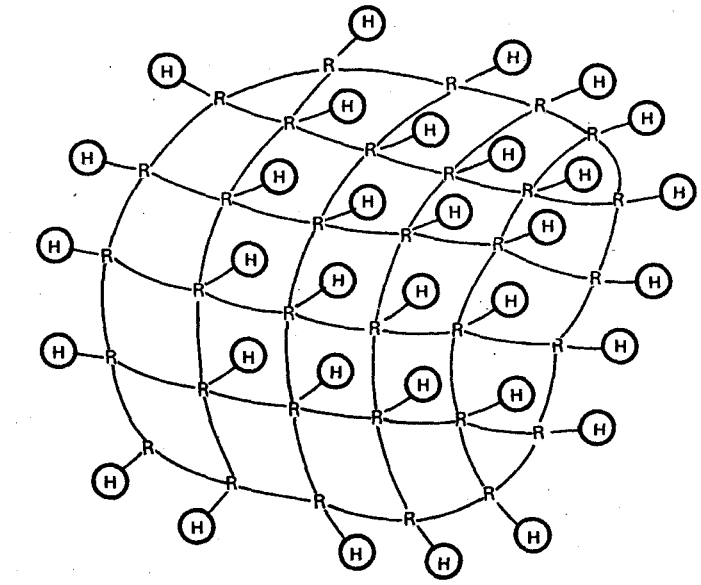
Иониты обладают сетчатой структурой (каркас, матрица) (рис. 10.19). В сетке закреплены группы атомов $R^{\pm}$, несущих положительный или отрицательный заряд (фиксированные ионы). Этот заряд компенсируется так называемыми противоионами ($M^+$ или $A^-$). Фиксированные ионы вместе с подвижными противоионами ($R^-M^+$ или $R^+M^-$) называют *ионогенными* или *функциональными* группировками ионита.

По типу ионогенных групп иониты делят на *катиониты* $R^-M^+$ (кислотные иониты, обменивающие катион) и *аниониты* $R^+A^-$ (основные иониты, обменивающие анион).

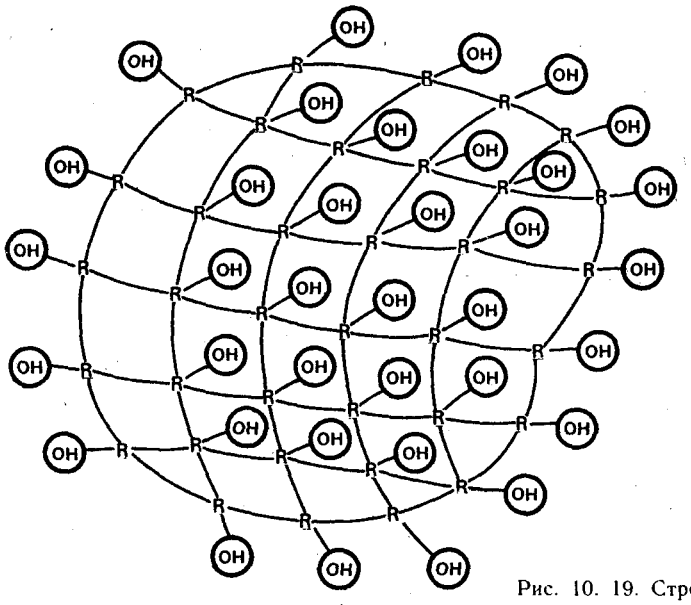
Ионит, помещенный в воду или водный раствор, поглощает значительное количество воды (иногда до 50 %), увеличиваясь при этом в объеме. Поглощенная вода гидратирует ионогенные группы и вызывает их ионизацию. По степени ионизации ионогенных групп иониты делят на сильно- и слабокислотные катиониты и сильно- и слабоосновные аниониты.

*Сильнокислотные катиониты* в качестве ионогенных групп содержат остатки серной, фосфорной и других кислот. *Слабокислотные* — карбоксильные, сульфгидрильные и другие группы. Ионогенные группы *сильноосновных анионитов* представляют собой обычно группы аммониевых или сульфониевых оснований, а *слабоосновные* — аминогруппы различной степени замещения, пиридиновые основания.

Зерно катионита (см. рис. 10.19, *а*) можно рассматривать как гигантский поливалентный анион, отделенный физической поверхностью раздела от окружающей среды. Внутренняя часть такого поливалентного аниона пропитана раствором, содержащим большое число ионов водорода (или других катионов), способных обмениваться на катионы, находящиеся в жидкости, окружающей зерно катионита. Зерно анионита (см. рис. 10.19, *б*) можно рассматривать как гигантский поливалентный катион, противоионами которого являются гидроксильные ионы (или другие анионы), способные обмениваться на анионы.



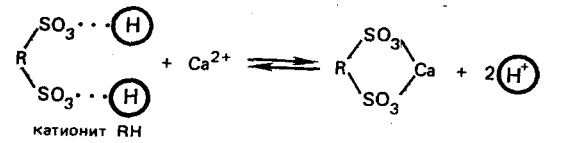

*а)*



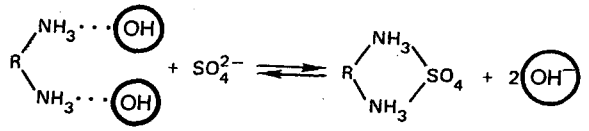

*б)*

Рис. 10. 19. Строение зерна:
*а* — катионита; *б* — анионита

Ионообменные реакции более детально можно представить следующими уравнениями:



катионит RH



анионит ROH

где R — матрица ионита.

Ионный обмен — обратимый процесс, что дает возможность регенерировать использованные иониты. Регенерацию катионитов производят обычно промыванием раствором какой-либо кислоты, анионита — раствором щелочи.

Для характеристики ионитов важно знать поглощающую способность ионита, которую характеризуют *обменной емкостью*: обменная емкость измеряется количеством ионов (ммоль), поглощенных 1 г сухого ионита из раствора в равновесных условиях.

Иониты широко используют как катализаторы реакций этерификации, гидратации и дегидратации; для обессоливания воды; для очистки сточных вод; в ионообменной хроматографии; для выделения и очистки аминокислот, для консервирования крови. Аниониты применяют в качестве антацидных средств, а катиониты — для предупреждения и лечения отеков, связанных с декомпенсацией сердечной деятельности, для предотвращения ацидоза и др.

## 10.5. Хроматография

Различные сорбционные процессы лежат в основе такого важного метода физико-химических исследований, как хроматография.

**Хроматография представляет собой динамический метод анализа, основанный на многократно повторяющихся процессах сорбции и десорбции.**

Обязательным условием для проведения хроматографии является наличие двух фаз: неподвижной (стационарной) и подвижной. В результате того, что различные вещества (А, Д, Н) перемещаются вдоль стационарной фазы с разной скоростью, происходит их разделение (рис. 10.20). Хроматография — один из немногих методов, сочетающий в себе и разделение, и количествен-

ное определение веществ, входящих в состав многокомпонентных проб.

Различная скорость перемещения отдельных компонентов смеси вдоль стационарной фазы связана со сложным характером взаимодействия в системе «вещество — подвижная фаза — неподвижная фаза». По доминирующему механизму различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, хемосорбционную и молекулярно-ситовую хроматографию.

*Адсорбционная хроматография* основана на различии в адсорбционных свойствах разделяемых веществ. Компоненты, не адсорбирующиеся стационарной фазой, будут во время анализа находиться только в подвижной фазе, скорость их перемещения вдоль стационарной фазы будет максимально возможной. Наоборот, хорошо адсорбирующиеся компоненты будут медленно передвигаться вдоль стационарной фазы.

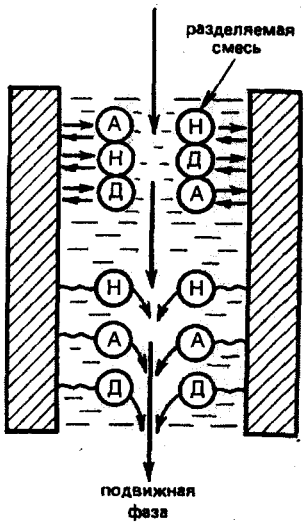



Рис. 10.20. Хроматографическое разделение

*Распределительная хроматография* основана на различиях в коэффициентах распределений, представляющих собой отношение концентрации вещества в неподвижной фазе — жидкости — к концентрации вещества в подвижной фазе — газе или жидкости.

В *ионообменной хроматографии* разделение вещества связано с различием термодинамических констант ионного обмена определяемых ионов.

*Хемосорбционная хроматография* включает в себя несколько вариантов хроматографических процессов, общим для них является различие в термодинамических константах того или иного вида химического равновесия: констант растворимости (*осадочная хроматография*), констант нестойкости комплексных соединений (*адсорбционно-комплексообразовательная хроматография*), констант реакций с переносом электрона (*редокс-хроматография*).

К хемосорбционной хроматографии относится и *биоспецифическая* (*афинная*) *хроматография*, основанная на специфичности взаимодействия, лежащего в основе биологической функции фермента. Стационарная фаза содержит либо фермент, либо субстрат, в результате чего из анализируемой смеси с высокой степенью специфичности будет «вылавливаться» партнер соответствующей фермент-субстратной реакции.

*Молекулярно-ситовая хроматография* (устаревшее название — *гельфильтрация*) позволяет анализировать смеси, содер-

жащие вещества со значительно различающимся размером молекул. В качестве стационарной фазы используют пористые тела — молекулярные сита, которые являются проницаемыми для молекул только определенного размера. Крупные молекулы, не попадая в поры, перемещаются вдоль стационарной фазы быстрее, чем мелкие. Молекулярно-ситовая хроматография чрезвычайно широко применяется в биохимии для разделения смесей биополимеров (например, белков) на фракции.

Приведенная классификация хроматографических методов не является единственной. В некоторых случаях хроматографические методы принято классифицировать по агрегатному состоянию применяющихся фаз (табл. 10.4).

Таблица 10.4. **Классификация хроматографических методов по агрегатному состоянию фаз**

| Неподвижная фаза | Подвижная фаза | |
|---|---|---|
| | Жидкость (жидкостная хроматография) ЖХ | Газ (газовая хроматография) ГХ |
| Твердое тело (адсорбционная хроматография) | Жидкостно-твердофазная (жидкостно-адсорбционная хроматография) ЖАХ | Газо-твердофазная (газо-адсорбционная хроматография) ГАХ |
| Жидкость, нанесенная в виде пленки на инертный носитель | Жидкостно-жидкостная ЖЖХ | Газо-жидкостная ГЖХ |

С точки зрения техники эксперимента принято различать *колоночную* (разновидность — *капиллярная*), *бумажную* и *тонкослойную хроматографию* (ТСХ).

*Хроматографическая методика* состоит из следующих основных этапов: 1) подготовка анализируемой пробы и сорбента (колонки или тонкого слоя); 2) нанесение пробы на тонкий слой сорбента, бумагу или ввод ее в разделительную колонку; 3) собственно хроматографирование; 4) обнаружение зон разделенных веществ — детектирование, иногда этот этап неправильно называют проявлением; 5) количественное определение содержания вещества в разделенных зонах.

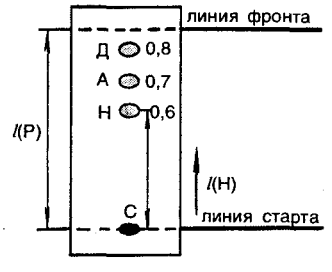



Рис. 10.21. Тонкослойная хроматография:
С — место нанесения смеси на пластинку; Н — зона новокаина, А — зона анестезина, Д — зона дикаина (растворитель: смесь ацетон — хлороформ 1:1; сорбент — силикагель)

На рис. 10.21 представ-

лена типичная хроматограмма, полученная при разделении трех лекарственных веществ с применением методики ТСХ.

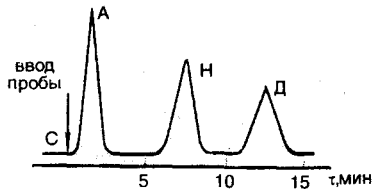



Рис. 10.22. Газо-жидкостная хроматограмма смеси:
новокаин (Н), анестезин (А), дикаин (Д); сорбент — 3 % полиэтиленгликоальдинината на дипохроме Н, Т = 573 К

Для идентификации веществ на хроматограмме используется степень разделения — величина $R_f$, представляющая собой отношение пути $l(X)$, пройденного веществом, к пути, пройденному растворителем $l(P)$. Например, для новокаина (X = H): $R_f = \frac{l(H)}{l(P)}$.

Для проведения более точных анализов применяют хроматографы (газовые или жидкостные) — физико-химические приборы, поддерживающие все параметры хроматографического разделения на заданном уровне и преобразующие сигнал детектора в форму, удобную для количественного определения содержания веществ.

На рис. 10.22 представлена хроматограмма той же смеси трех лекарственных веществ, что и на рис. 10.21, но полученная с использованием методики ГЖХ. Идентификация лекарств проводится по *времени удерживания*: в указанных условиях хроматографирования анестезии (А) = 102 с, новокаин (Н) = 495 с, дикаин (Д) = 765 с. Площадь пика каждого вещества пропорциональна его содержанию (при малых концентрациях, когда изотерма сорбции прямолинейна).

Хроматографию широко применяют в медико-биологических исследованиях и в клинической практике.

Анализ крови на присутствие в ней алкоголя, наркотиков, летучих веществ, вызывающих токсикоманию, проводится с помощью хроматографии за считанные минуты. Хроматография является незаменимым методом для допинг-контроля (обнаружение стимулирующих веществ в организме спортсменов). С помощью хроматографии в биологических жидкостях можно выявить микрокомпоненты (не определяемые другими методами), которые появляются при наличии той или иной патологии. Значение хроматографии как важного диагностического метода постоянно возрастает.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

**1.** В чем заключаются особенности поверхностного (пограничного) слоя?

**2.** От каких факторов зависит поверхностное натяжение жидкостей?

**3.** Что называется поверхностной активностью, что является ее количественной мерой? Приведите примеры поверхностно-активных и поверхностно-неактивных веществ.

**4.** Как изменяется поверхностная активность в гомологических рядах? Приведите конкретный пример, иллюстрирующий правило Дюкло — Траубе.

**5.** Какое явление называется адсорбцией, что является ее мерой? Как можно определить адсорбцию на подвижных поверхностях раздела?

**6.** Какие уравнения существуют для описания адсорбции? Раскройте физико-химический смысл величин, входящих в эти уравнения.

**7.** Как ориентируются молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое? Какую роль представление о строении этого слоя сыграло в развитии медико-биологической науки?

**8.** В чем заключаются особенности адсорбции твердыми адсорбентами различных веществ из растворов?

**9.** Сформулируйте основные положения теории адсорбции И. Лэнгмюра.

**10.** Приведите примеры, иллюстрирующие правило выравнивания полярностей Ребиндера.

**11.** Каковы особенности адсорбции сильных электролитов? Какому правилу подчиняется избирательная адсорбция?

**12.** Какое значение для медицины имеет ионообменная адсорбция?

**13.** Какие хроматографические методы исследования вы знаете?

**14.** Поверхностное натяжение водного раствора поверхностно-активного вещества с концентрацией 0,056 моль/л при 293 К равно $4{,}33 \cdot 10^{-2}$ Н/м. Вычислите адсорбцию этого вещества из раствора с концентрацией 0,028 моль/л.

**15.** Во сколько раз поверхностная активность уксусной кислоты больше или меньше поверхностной активности масляной кислоты при условии равенства концентраций их разбавленных водных растворов?

**16.** Вычислите длину и площадь молекулы изоамилового спирта, если известна предельная адсорбция $\Gamma_\infty = 7{,}0 \cdot 10^{-6}$ моль/м$^2$ (плотность изоамилового спирта равна 0,81 г/мл).

**17.** В раствор объемом 60 мл некоторого вещества с концентрацией 0,440 моль/л поместили твердый адсорбент массой 3 г. После достижения адсорбционного равновесия концентрация вещества снизилась до 0,350 моль/л. Вычислите величину адсорбции.

**18.** По экспериментальным данным определите константы в уравнении Лэнгмюра:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Равновесная концентрация, ммоль/л . . . . | 88,7 | 177,7 | 260,0 |
| Адсорбция, ммоль/г . . . . . | 1,50 | 2,08 | 2,88 |

# Глава 11

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Изучив эту главу, вы должны знать:**

**механизм электрической проводимости растворов электролитов, способы выражения и факторы, влияющие на ее величину, закон Кольрауша;**

**основы кондуктометрии и ее практическое использование;**

**механизм возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз, уравнения Нернста и Петерса;**

**устройство гальванических элементов (элемент Якоби—Даниэля) и электродов (водородный, каломельный, сереброхлоридный, стеклянный, хингидронный, ионоселективный);**

**основы потенциалометрии и ее практическое использование;**

**основы вольтамперометрии и ее практическое использование.**

## 11.1. Общие сведения

Электрохимия устанавливает механизмы процессов и явлений, протекающих на границе раздела фаз с участием заряженных частиц, в том числе электрические явления в живых организмах.

**Электрохимией называют раздел химии, изучающий закономерности химических превращений при взаимодействии электрического поля с веществом и электрических явлений при химических реакциях.**

Электрохимические методы анализа — кондуктометрия, потенциометрия, полярография нашли широкое применение в медико-биологических исследованиях.

Возникновение электрохимии связывают с именем итальянского физиолога Л. Гальвани (1737—1798), который в 1791 г. обнаружил возникновение скачка потенциала при контакте металла и мышцы лягушки, названного им «животным электричеством».

Другой итальянский ученый — физик А. Вольта (1748—1827) создал первый химический источник тока и обнаружил скачок потенциала на границе раздела двух металлов.

Английский исследователь М. Фарадей (1791—1867) сформулировал законы электролиза и доказал тождественность различных видов электричества: гальванического и статического.

Своим дальнейшим развитием электрохимия обязана работам С. Аррениуса (1859—1927), В. Нернста (1864—1941), Я. Гейровского (1890—1967), Б. С. Якоби (1801—1874), Л. В. Писаржевского (1874—1938), А. Н. Фрумкина (1895—1976).

## 11.2. Электрическая проводимость растворов электролитов

Изучение природы носителей электрического тока показало, что существуют проводники 2 типов: 1-го и 2-го рода. В *проводниках первого рода* носителями электричества являются электроны. К ним относятся металлы.

Растворы и расплавы электролитов относятся к *проводникам второго рода.* Перенос электричества в них осуществляется положительными и отрицательными ионами. Согласно закону, который установил немецкий физик Г. Ом (1797—1854), сила тока в проводнике обратно пропорциональна его сопротивлению:

$$I = \Delta\varphi/R, \qquad (11.1)$$

где $I$ — сила тока, А; $\Delta\varphi$ — разность потенциалов, В; $R$ — сопротивление, Ом.

**Величина, характеризующая способность вещества проводить электрический ток, называется электрической проводимостью (электропроводностью).**

Если сопротивление проводника $R$, электрическая проводимость этого проводника $L = 1/R$. Единица СИ измерения электрической проводимости сименс (См) или обратный ом ($Ом^{-1}$).

Сопротивление однородного проводника прямо пропорционально его длине и обратно пропорционально площади его поперечного сечения:

$$R = \rho\frac{l}{s}, \qquad (11.2)$$

где $R$ — сопротивление проводника, Ом; $l$ — длина проводника, м; $s$ — площадь поперечного сечения проводника, м$^2$; $\rho$ — удельное сопротивление материала проводника, Ом·м.

Сопротивление растворов измеряют с помощью кондуктометрической ячейки. Ячейка представляет собой сосуд с двумя металлическими электродами площадью $s$, находящимися на расстоянии $l$ (рис. 11.1).

*Удельной электрической проводимостью* называется величина, измеряемая обратным значением его удельного сопротивления:

$$\varkappa = 1/\rho, \qquad (11.3)$$

где $\rho$ — удельное сопротивление, Ом·м; $\varkappa$ — удельная электрическая проводимость, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$.

Удельная электрическая проводимость — физическая характеристика материала проводника — численно равна проводимости вещества, заключенного в объеме между двумя электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии $l = 1$ и с площадью $s = 1$ м$^2$. Из уравнений (11.2) и (11.3) следует:

$$\varkappa = \frac{1}{R}\frac{l}{s}, \qquad (11.4)$$

где $\varkappa$ — удельная электрическая проводимость, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$; $s$ — площадь электродов, м$^2$; $l$ — расстояние между электродами, м; $R$ — сопротивление вещества между электродами, Ом.

Электрическая проводимость раствора одного и того же вещества зависит от концентрации вещества в растворе. Поэтому для сравнения способности различных электролитов проводить электрический ток вместо удельной электрической проводимости используют *молярную электрическую проводимость*.

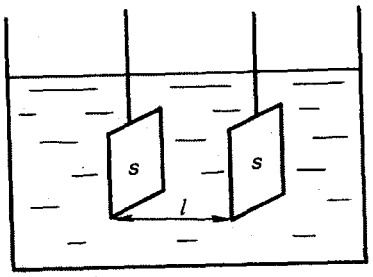



Рис. 11.1. Кондуктометрическая ячейка:
$s$ — площадь электрода; $l$ — расстояние между электродами

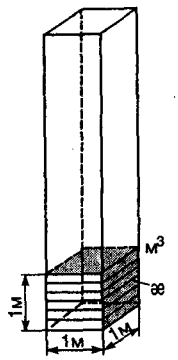



Рис. 11.2. Схема, объясняющая связь между удельной и молярной электрическими проводимостями

**Молярной электрической проводимостью называется величина, измеряемая электрической проводимостью объема раствора, содержащего один моль эквивалента вещества и заключенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии 1 м.**

Численно молярная электрическая проводимость равна:

$$\lambda_V = \frac{\varkappa}{1000c}, \qquad (11.5)$$

где $\lambda_V$ — молярная электрическая проводимость вещества, $Ом^{-1} \cdot м^2 \cdot моль^{-1}$; $\varkappa$ — удельная электрическая проводимость раствора, $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$; $c$ — концентрация эквивалента вещества, моль/л.

Для выяснения взаимосвязи молярной и удельной электрической проводимости можно представить себе сосуд (рис. 11.2) с квадратным основанием площадью $s = 1$ м$^2$. Две противоположные стенки, служащие электродами, изготовлены из платины, а две другие — из стекла. Если налить в сосуд 1 м$^3$ раствора электролита, электрическая проводимость такого объема раствора будет равна $\varkappa$. При добавлении в сосуд новых порций того же раствора общая электрическая проводимость возрастает пропорционально высоте уровня жидкости и становится равной $\lambda_V$, когда заполнится раствором в объеме $V_m$, содержащий 1 моль эквивалента электролита:

$$\lambda_V = \varkappa V_m / 1000, \qquad (11.6)$$

где $V_m$ — разведение раствора, численно равное его объему в литрах, в котором содержится 1 моль эквивалента электролита:

$$V_m = 1/c. \qquad (11.7)$$

Подставляя выражение (11.7) в равенство (11.6), получают формулу (11.5).

**Влияние различных факторов на электрическую проводимость растворов.** Электрическая проводимость растворов увеличивается с возрастанием числа ионов и скоростью их движения при заданной напряженности электрического поля.

Удельная электрическая проводимость пропорциональна этим величинам и определяется соотношением

$$\varkappa = qc_v u, \qquad (11.8)$$

где $q$ — заряд иона, Кл; $c_v$ — частичная концентрация ионов, м$^{-3}$; $u$ — скорость движения ионов при единичной напряженности электрического поля ($E$ = 1В/м).

Частичная концентрация ионов $c_v$ пропорциональна молярной концентрации $c$ и степени ионизации электролита $\alpha$:

$$c_v = c\alpha 1000, \qquad (11.9)$$

где $c_v$ — частичная концентрация ионов, м$^{-3}$; $\alpha$ — степень ионизации электролита; $c$ — молярная концентрация электролита, моль·л$^{-1}$.

Скорость движения ионов $u$ зависит от напряженности электрического поля ($u = UE$), температуры, вязкости раствора, радиуса и заряда иона и межионного взаимодействия.

Зависимость удельной электрической проводимости растворов сильных и слабых электролитов от разбавления представлена на рис. 11.3, *а*.

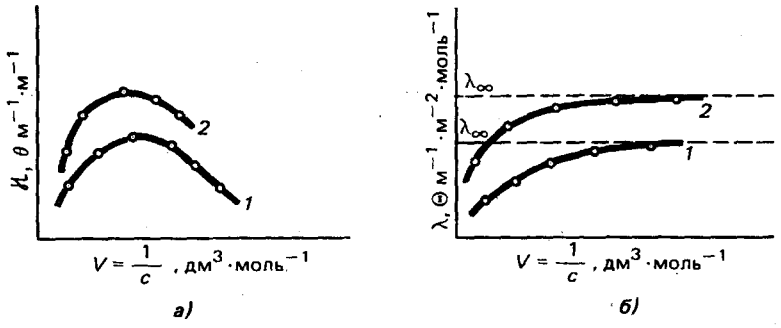



Рис. 11.3. Зависимость удельной (*а*) и молярной (*б*) электрической проводимости от разбавления:
*1* — слабый электролит; *2* — сильный электролит

На основе анализа представленных графиков можно сделать вывод, что как у слабых (кривая *1*), так и у сильных (кривая *2*) электролитов с ростом разбавления удельная электрическая проводимость проходит через максимум.

У растворов сильных электролитов наблюдаемый характер концентрационной зависимости электрической проводимости объясняется на основе уравнения (11.8) действием двух взаимно противоположных эффектов. С одной стороны, с ростом разбавления уменьшается число ионов в единице объема раствора. С другой стороны, возрастает их скорость за счет ослабления торможения ионами противоположного знака.

Для растворов слабых электролитов наблюдаемый характер концентрационной зависимости электрической проводимости можно объяснить тем, что рост разбавления ведет, с одной стороны, к уменьшению концентрации молекул электролита. В то же время возрастает число ионов за счет роста степени ионизации.

Зависимость молярной электрической проводимости $\lambda$ растворов сильных и слабых электролитов от разбавления представлена на рис. 11.3, *б*. На основе анализа представленных графиков можно сделать вывод: как у слабых (кривая *1*), так и у сильных (кривая *2*) электролитов с ростом разбавления молярная электрическая проводимость увеличивается и стремится к максимальному значению, называемому *предельной электрической проводимостью* $\lambda_\infty$.

Для растворов сильных электролитов наблюдаемый характер концентрационной зависимости молярной электрической проводимости объясняется тем, что, начиная с некоторого разведения, ионы удалены друг от друга на такие расстояния, что межионное взаимодействие между ними очень мало и они не препятствуют друг другу при движении к электродам.

Для растворов слабых электролитов наблюдаемый характер концентрационной зависимости молярной электрической проводимости можно объяснить тем, что, начиная с некоторого разведе-

ния, степень ионизации достигает предельного значения, равного единице ($\alpha = 1$). Дальнейшее разбавление не приводит к росту числа ионов в объеме.

При прохождении электрического тока через раствор электролита катионы перемещаются к катоду, а анионы — к аноду. Скорость движения ионов $u$ под действием электрического поля в жидкой среде с известным приближением может быть описана уравнением Стокса:

$$u_i = \frac{z_i e E}{6\pi r_i \eta_0 K_i}, \qquad (11.10)$$

где $z_i$ — зарядовое число иона; $e$ — заряд электрона, равный $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл; $E$ — напряженность поля, равная $\Delta\varphi/l$, В·м$^{-1}$; $r_i$ — эффективный радиус иона, м; $\eta_0$ — коэффициент вязкости раствора, Па·с; $K_i$ — коэффициент взаимодействия ионов (зависит от концентрации).

При единичной напряженности ($E = 1$ В/м) из уравнения (11.10) получают выражение для подвижности ионов при данной концентрации:

$$U_i = \frac{z_i e}{6\pi r_i \eta_0 K_i}. \qquad (11.11)$$

Подстановка выражения (11.11) в уравнение (11.8) показывает, что электрическая проводимость растворов зависит от различных факторов.

В отличие от металлов (проводники 1-го рода) электрическая проводимость растворов как слабых, так и сильных электролитов (проводники 2-го рода) при повышении температуры возрастает. Экспериментально установлено, что такое возрастание составляет в среднем 2 % на градус. Этот факт можно объяснить увеличением подвижности в результате понижения вязкости раствора $\eta_0$ и ослабления межионного взаимодействия.

При небольшой напряженности электрического поля $E$ (несколько В·см$^{-1}$), как и для металлов, электрическая проводимость растворов электролитов практически не зависит от напряженности. Заметное влияние изменений электрического поля на электрическую проводимость проявляется при достижении напряженности порядка $10^4$ В·см$^{-1}$. С дальнейшим ее увеличением электрическая проводимость растворов электролитов быстро растет, достигая предельного значения при напряженности в несколько сотен тысяч В·см$^{-1}$.

В растворах слабых электролитов такое влияние электрического поля объясняется увеличением их степени ионизации под действием поля.

Для растворов сильных электролитов подобную зависимость можно объяснить ослаблением электрофоретического и релаксационного эффектов.

*Электрофоретическим эффектом* называют возникновение торможения носителей вследствие того, что ионы противоположного

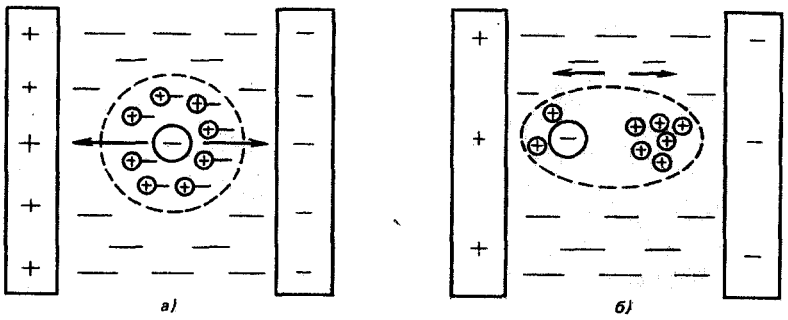


Рис. 11.4. Влияние ионной атмосферы на движение носителей в растворах сильных электролитов:

*а* — электрофоретическое торможение; *б* — релаксационное торможение

знака под действием электрического поля двигаются в направлении, обратном направлению движения рассматриваемого иона (рис. 11.4, *а*).

*Релаксационным эффектом* называется торможение носителей в связи с тем, что (рис. 11.4, *б*) ионы при движении расположены асимметрично по отношению к их ионным атмосферам. Накопление зарядов противоположного знака в пространстве за ионом приводит к торможению его движения.

При больших напряженностях электрического поля скорость движения ионов настолько велика, что ионная атмосфера не успевает образоваться. В результате электрофоретическое и релаксационное торможение не проявляется.

Экспериментальным подтверждением существования релаксационного эффекта является зависимость электрической проводимости от частоты колебаний поля. При небольших частотах порядка нескольких сот Гц электрическая проводимость не зависит от частоты колебаний. При частотах переменного напряжения около $10^8$ Гц электрическая проводимость возрастает. Это можно объяснить незначительной амплитудой колебаний ионов, вследствие чего отсутствует асимметрия ионных атмосфер и, следовательно, релаксационное торможение.

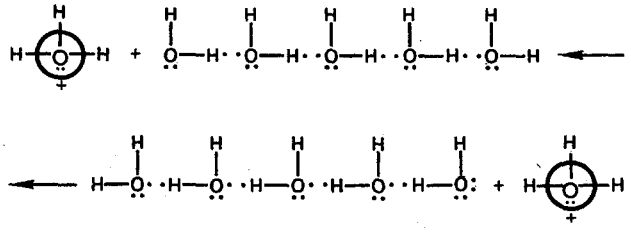
Скорость движения иона при бесконечном разбавлении и единичной напряженности электрического поля (1 $В \cdot м^{-1}$) называют *электрической подвижностью* $U_i^0$.

Значения электрических подвижностей некоторых ионов приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1. **Электрические подвижности некоторых ионов в водных растворах при** 298 K

| Ион | $U_i^0 \cdot 10^8$, $м^2/В \cdot с$ | Ион | $U_i^0 \cdot 10^8$, $м^2/В \cdot с$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | 36,25 | $OH^-$ | 20,48 |
| $Li^+$ | 4,01 | $F^-$ | 5,70 |
| $Na^+$ | 5,19 | $Cl^-$ | 7,91 |
| $K^+$ | 7,62 | $Br^-$ | 8,13 |
| $Rb^+$ | 7,92 | $I^-$ | 7,96 |
| $Cs^+$ | 7,59 | $NO_3^-$ | 7,40 |
| $Ca^{2+}$ | 6,16 | $SO_4^{2-}$ | 8,27 |
| $Ba^{2+}$ | 6,60 | | |

Анализ представленных данных показывает, что протоны $H^+$ и гидроксид-ионы $HO^-$ в электрическом поле обладают аномально большой скоростью упорядоченного движения. Это объясняется особенностями перемещения этих ионов в растворе. Предполагается, что ионы $H^+$ и $HO^-$ перемещаются по «эстафетному» механизму:



Ион гидроксония $H_3O^+$ передает протон ассоциату, состоящему из нескольких молекул воды. В результате такой ассоциат приобретает избыточный положительный заряд. Это, в свою очередь, обусловливает отрыв протона от одной из молекул ассоциата. Как видно из схемы (рис. 11.5), один перескок протона приводит к значительному перемещению иона гидроксония. В пользу «эстафетного» механизма перемещения ионов $H^+$ и $HO^-$ говорит факт, что в неполярных растворителях эти ионы не обладают аномально большой скоростью движения.

В ряду одновалентных ионов $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Rb^+$, $Cs^+$ в соответствии с уравнением (11.11) следовало бы ожидать уменьшения скорости движения ионов в электрическом поле, так как ионный радиус в этом ряду возрастает (рис. 11.5). Однако, как видно из табл. 11.1, электрическая подвижность, определенная опытным путем, наоборот, в этом ряду возрастает. Несоответ-

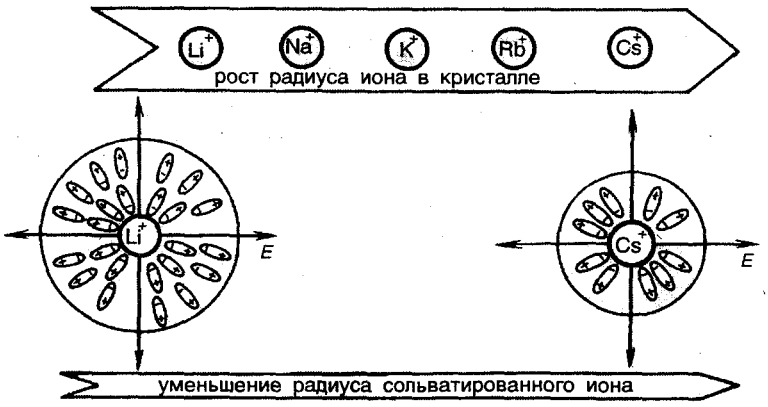



Рис. 11.5. Изменение радиуса сольватной оболочки с ростом радиуса иона

ствие прогноза и экспериментальных данных связано с тем, что не учтена гидратация (в общем случае сольватация) ионов в растворе. Степень гидратации возрастает с напряженностью поля, создаваемого самим ионом. В соответствии с законом Кулона напряженность собственного поля иона обратно пропорциональна квадрату его кристаллографического радиуса, т. е. собственное поле, а следовательно, и гидратация уменьшаются с увеличением радиуса.

Без учета гидратации, согласно уравнению Стокса (11.10), многозарядные ионы ($z_i > 1$) при прочих равных условиях должны обладать большей скоростью движения в электрическом поле, чем однозарядные ($z_i = 1$). Анализ экспериментальных данных, представленных в табл. 11.1, показывает, что скорости движения многозарядных ионов практически не отличаются от скоростей движения однозарядных. Это также объясняется большой степенью гидратации многозарядных ионов вследствие возрастания напряженности собственного поля с увеличением заряда.

На основе уравнения Стокса (11.10) можно предсказать, что произведение электрической подвижности $U_i^\circ$ на коэффициент вязкости растворителя $\eta_0$ является постоянной величиной (*закон Вальдена*):

$$U_i^\circ \eta_0 = z_i l/(6\pi r_i) = \text{const}. \qquad (11.12)$$

Этот вывод был подтвержден экспериментально П. Вальденом (1863—1957) и Л. В. Писаржевским (1874—1938) и широко используется для расчета предельной молярной электрической проводимости ионов в различных растворителях:

$$\lambda_\infty \eta_0 = \text{const}. \qquad (11.13)$$

**Закон Кольрауша.** В предыдущем разделе получен важный вывод, что с помощью сравнительно простых теоретических соотношений можно прогнозировать изменение электрической проводимости данного электролита в зависимости от разных факторов. В частности, на основе этих соотношений можно рассчитывать электрическую проводимость растворов электролитов, для которых отсутствуют соответствующие экспериментальные данные. Такой расчет проводится с помощью закона, установленного немецким физиком Ф. Кольраушем (1840—1910).

Электрический ток в растворах электролитов переносится катионами и анионами, движущимися в противоположных направлениях. Естественно предположить, что при малых концентрациях (больших разведениях) катионы и анионы перемещаются независимо, и предельную удельную электрическую проводимость раствора можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\varkappa_\infty = \varkappa_A + \varkappa_K, \qquad (11.14)$$

где $\varkappa_A$, $\varkappa_K$ — удельные электрические проводимости, определяемые, соответственно, анионами и катионами при бесконечном разбавлении.

Подставляя выражение для $\varkappa_\infty$ из (11.14) в уравнение (11.5), получают соотношение для расчета предельной молярной электрической проводимости раствора электролита:

$$\lambda_\infty = \frac{\varkappa_\infty}{1000c} = \frac{\varkappa_A}{1000c} + \frac{\varkappa_K}{1000c}. \qquad (11.15а)$$

Если ввести обозначения

$$\frac{\varkappa_A}{1000c} = l_A; \frac{\varkappa_K}{1000c} = l_K, \qquad (11.15б)$$

из уравнения (11.15а) получают математическое выражение закона Кольрауша:

$$\lambda_\infty = l_A + l_K, \qquad (11.16)$$

где $l_A$, $l_K$ — величины, определяющие вклад анионов и катионов в предельную молярную электрическую проводимость электролита и называемые *предельными молярными подвижностями анионов и катионов* соответственно.

Согласно выражению (11.16) закон Кольрауша гласит:

**предельная молярная электрическая проводимость $\lambda_\infty$ раствора электролита равна сумме молярных подвижностей анионов $l_A$ и катионов $l_K$, входящих в состав этого электролита.**

Молярные подвижности различных ионов вычислены и сведены в табл. 11.2. С помощью такой таблицы можно рассчитать предельные молярные электрические проводимости растворов электролитов, состоящих из этих ионов.

Молярная подвижность ионов имеет простой физический смысл. Его удобно пояснить на примере простого электролита, например NaCl или другого бинарного электролита КА с однозарядными ионами.

Для электролитов типа KCl зарядовые числа катионов $K^+$ и анионов $A^-$ равны между собой $z_A = z_K = 1$, их частичные концентрации равны $c_v(A) = c_v(K) = c_v$, а молярная концентрация электролита $c$(KA) равна молярной концентрации эквивалента электролита. В этом случае удельные электрические проводимости, связанные с движением катионов и анионов, согласно уравнению (11.1) равны:

$$\varkappa_A = ec_vU_A,$$
$$\varkappa_K = ec_vU_K, \qquad (11.17)$$

Таблица 11.2. **Молярные подвижности некоторых ионов в водных растворах при бесконечном разведении** 298 K

| Ион | $l \cdot 10^4$, $Ом^{-1} \cdot м^2/моль$ | Ион | $l \cdot 10^4$, $Ом^{-1} \cdot м^2/моль$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | 349,8 | $OH^-$ | 198,3 |
| $Li^+$ | 36,6 | $F^-$ | 55,4 |
| $Na^+$ | 50,1 | $Cl^-$ | 76,3 |
| $K^+$ | 73,5 | $Br^-$ | 78,1 |
| $Rb^+$ | 77,8 | $I^-$ | 78,8 |
| $Cs^+$ | 73,8 | $CN^-$ | 78,0 |
| $Ag^+$ | 61,9 | $NO_3^-$ | 71,4 |
| $NH_4^+$ | 73,5 | $CH_3COO^-$ | 40,9 |
| $N(CH_3)_4^+$ | 44,9 | $C_6H_5COO^-$ | 35,8 |
| $^1/_2Mr^{2+}$ | 53,0 | $^1/_2SO_4^{2-}$ | 80,0 |
| $^1/_2Ca^{2+}$ | 59,5 | $H_2PO_4^-$ | 36,0 |
| $^1/_2Ba^{2+}$ | 63,6 | $^1/_2HPO_4^{2-}$ | 57,0 |
| $^1/_2Fe^{2+}$ | 53,5 | $^1/_2CO_3^{2-}$ | 72,0 |
| $^1/_3Fe^{3+}$ | 68,0 | $HCO_3^-$ | 44,5 |
| $^1/_2Cu^{2+}$ | 53,6 | $^1/_2C_2O_4^{2-}$ | 63,0 |

где $e$ — заряд электрона, Кл; $c_v$ — частичная концентрация катионов и анионов; $U_A$, $U_K$ — их подвижности.

Учитывая, что $c_v = 1000cN_A$, и подставляя выражение (11.17) в (11.15б), получают значения молярных подвижностей катионов и анионов электролита КА:

$$\begin{aligned} l_A &= FU_A^\circ, \\ l_K &= FU_K^\circ, \end{aligned} \qquad (11.18)$$

где $F$ — постоянная Фарадея, равная 95 500 Кл/моль; $U_A^\circ$, $U_K^\circ$ — электрические подвижности катиона и аниона.

С учетом (11.18) математическое выражение закона Кольрауша может быть представлено в виде

$$\lambda_\infty = F(U_A^\circ + U_K^\circ). \qquad (11.19)$$

Из анализа закона Кольрауша в форме (11.19) наглядно видно, что предельная молярная электрическая проводимость $\lambda_\infty$ электролита определяется суммой электрических подвижностей $(U_A^\circ + U_K^\circ)$ ионов, составляющих этот электролит. При этом оказывается, что предельная молярная электрическая проводимость $l_i$ произвольного иона пропорциональна его электрической подвижности $U_i^\circ$.

**Электрическая проводимость клеток и тканей в норме и при патологии.** Живой организм с точки зрения электрохимии можно рассматривать как систему, состоящую из клеток и межклеточного пространства, заполненного раствором электролитов.

Удельная электрическая проводимость клеток составляет приблизительно $10^{-3}$—$10^{-9}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$, а межклеточной жидкости — $10^{-3}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$.

По электрической проводимости биологические ткани и жидкости можно расположить в такой последовательности: кровь, лимфа, ликвор, желчь > мышечная ткань, серое вещество мозга > ткань легких, сердечная мышца, ткань печени > жировая ткань, костная ткань > роговой слой эпидермиса кожи.

Как уже отмечалось, электрическая проводимость растворов электролитов не зависит от частоты колебаний переменного тока вплоть до частот порядка $10^8$ Гц. При более высоких частотах происходит аномальное повышение электрической проводимости вследствие устранения релаксационного эффекта. В противоположность этому электрическая проводимость живых клеток и тканей значительно возрастает с увеличением частоты переменного тока, приближаясь к предельному значению при частотах порядка нескольких миллионов Гц. Это происходит потому, что в отличие от обычных растворов электролитов биологические системы обладают не только активным (омическим), но и реактивным (емкостным) сопротивлением.

Реактивное сопротивление клеток и тканей обусловлено наличием в системе емкостей, создаваемых клеточными оболочками, которые ведут себя как конденсаторы (рис. 11.6). С возрастанием частоты тока реактивное сопротивление уменьшается и при достаточно высоких частотах практически исчезает. Измеряемая при этом электрическая проводимость внутреннего содержимого клеток является мерой концентрации свободных ионов в протоплазме. Эта электрическая проводимость оказывается довольно высокой. Так, например, для эритроцитов она сравнима с электрической проводимостью 0,1—0,4 % растворов KCl.

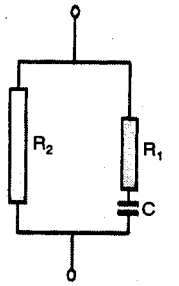



Рис. 11.6. Схема контура, эквивалентного суспензии клеток:
$R_1$ и $R_2$ — сопротивления внешней среды и клеток; $C$ — емкость клеточной оболочки

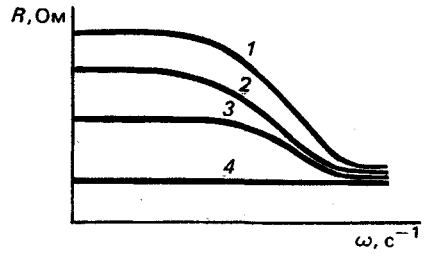



Рис. 11.7. Зависимость сопротивления растительной ткани от частоты тока в норме и при отмирании:
*1* — норма; *2* — нагревание при 50 °С в течение 2 мин; *3* — нагревание в течение 4 мин; *4* — кипячение в течение 20 мин

Изменение электрической проводимости тканей и клеток широко используют для диагностических целей. Патологические процессы, а также отмирание тканей приводят к изменению проницаемости клеточных мембран. Это, в свою очередь, приводит к тому, что уменьшается зависимость электрической проводимости от частоты тока, а при полной гибели клеток она вообще перестает зависеть от частоты тока (рис. 11.7).

По предложению Б. Н. Тарусова для оценки жизнеспособности тканей используют коэффициент $K_т$, представляющий собой отношение ее сопротивлений при частотах $10^4$ и $10^6$ Гц:

$$K_т = \frac{R_{10^4}}{R_{10^6}}. \qquad (11.20)$$

Отмирание ткани приводит к уменьшению коэффициента $K_т$, при полной гибели он равен приблизительно единице. Такая зависимость может быть объяснена тем, что при гибели клеток и тканей избирательная проницаемость мембран исчезает и состав внутриклеточного и внеклеточного содержимого становится одинаковым.

Так как электрическая проводимость клеток и тканей определяется концентрацией свободных (не связанных) ионов, по электрической проводимости судят о проницаемости клеточных мембран для ионов. Повышение электрической проводимости указывает на увеличение содержания свободных ионов, а уменьшение — на то, что их концентрация падает. Сравнение электрических проводимостей цитоплазмы и водного раствора, имеющего изоионный состав, позволяет определить долю свободных и связанных ионов.

## 11.3. Кондуктометрия

**Кондуктометрией называется физико-химический метод исследования различных систем, основанный на измерении их электрической проводимости.**

Кондуктометрия находит применение в биохимических, физиологических, санитарно-гигиенических и клинических исследова-

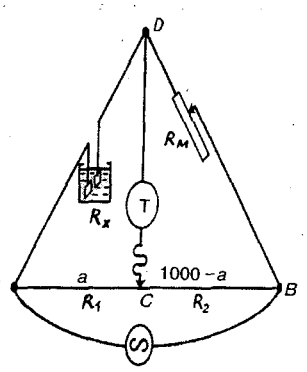



Рис. 11.8. Схема мостика Кольрауша:
$R_x$ — сопротивление исследуемого раствора; $R_м$ — сопротивление магазина сопротивлений; $AB$ — реохорд длиной 1000 мм; $R_1$ — сопротивление плеча реохорда длиной $a$; $R_2$ — сопротивление плеча реохорда $(1000 - a)$; $T$ — телефонная трубка; ~ — источник переменного тока звуковой частоты. Формула для расчета измеряемого сопротивления $R_x = R_м \frac{a}{1000 - a}$

ниях. Этот метод используют для определения общего содержания и состояния электролитов в различных биологических объектах: плазме и сыворотке крови, желудочном соке, моче, тканевой жидкости, а также в водах минеральных источников и в продуктах питания. Кондуктометрическое титрование широко применяют для количественного определения кислот, оснований и солей в различных жидкостях, в том числе и биологического происхождения. Кондуктометрия является одним из наиболее точных методов измерения констант диссоциации физиологически важных электролитов, изоэлектрических точек аминокислот, пептидов и белков (см. раздел 10). Кондуктометрию применяют при изучении кинетики биохимических процессов, сопровождающихся изменением концентрации электролитов, для изучения проницаемости биологических мембран, для определения суммарного объема клеток в клеточных взвесях (например, объема эритроцитов в крови), для количественного измерения потоотделения.

Сущность всех кондуктометрических методов изучения различных свойств проводников сводится к измерению их сопротивления или электрической проводимости, как следует из самого названия методов. Сопротивление обычно измеряют с помощью приборов-кондуктометров по схеме Кольрауша (рис. 11.8). При измерении сопротивления растворов электролитов применяют переменный ток, так как при использовании постоянного тока могут иметь место погрешности вследствие электролиза или поляризации электродов. Кондуктометрические ячейки представляют собой стеклянные сосуды с вмонтированными в них платиновыми электродами.

**Кондуктометрическое определение степени и константы ионизации слабого электролита.** При разбавлении раствора слабого электролита степень его ионизации $\alpha$ возрастает по закону разведения Оствальда и при бесконечно большом разведении достигает предельного значения, равного единице. Вследствие этого, как было показано выше (см. рис. 11.3, *б*), молярная электрическая проводимость растворов слабых электролитов также растет до максимального значения, равного предельной электрической проводимости $\lambda_\infty$.

На основании этих рассуждений естественно предположить, что молярная электрическая проводимость пропорциональна степени ионизации

$$\lambda_V = b_\lambda \alpha,$$

где $b_\lambda$ — коэффициент пропорциональности.

Если $\alpha = 1$, то $\lambda_V = \lambda_\infty$, и поэтому коэффициент $b_\lambda = \lambda_\infty$. В общем случае можно записать

$$\lambda_V = \lambda_\infty \alpha,$$

откуда следует, что

$$\alpha = \lambda_V / \lambda_\infty. \qquad (11.21)$$

Согласно закону разведения Оствальда константа ионизации слабых электролитов равна

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \qquad (11.22)$$

где $c$ — концентрация электролита.

Так как разведение $V = 1/c$, из уравнений (11.21) и (11.22) можно получить

$$K = \frac{\lambda_V^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_V) V}. \qquad (11.23)$$

Таким образом, для кондуктометрического определения степени ионизации $\alpha$ и константы $K$ слабого электролита необходимо измерить его удельную электрическую проводимость $\varkappa$, вычислить по уравнению (11.5) значения молярной электрической проводимости $\lambda = \varkappa/(1000c)$ при различных разведениях и предельную молярную электрическую проводимость $\lambda_\infty = l_A + l_K$ по уравнению (11.16). Затем по уравнениям (11.21) и (11.23) рассчитать искомые значения.

**Кондуктометрическое титрование.** Анализ значений молярной подвижности ионов (см. табл. 11.2) позволяет сформулировать следующие правила:

1. При равных концентрациях электрическая проводимость растворов сильной кислоты или сильного основания больше электрической проводимости растворов их солей.

2. При равных концентрациях электрическая проводимость раствора слабой кислоты меньше электрической проводимости раствора ее соли.

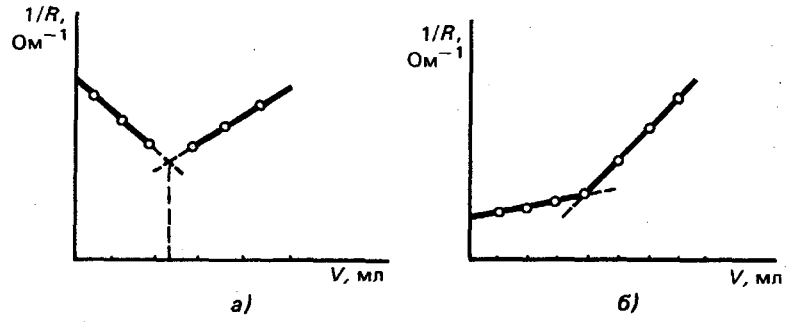



Рис. 11.9. Кривые кондуктометрического титрования:
*а* — сильной кислоты сильным основанием; *б* — слабой кислоты сильным основанием

Поэтому при титровании растворов кислот растворами оснований в точке эквивалентности наблюдается резкое изменение электрической проводимости (рис. 11.9).

Так, пусть раствор сильной кислоты HCl неизвестной концентрации титруется раствором сильного основания NaOH. Идет реакция нейтрализации:

$$HCl + NaOH \rightleftarrows NaCl + H_2O$$

Водородные ионы $H^+$, обладающие большой подвижностью, в растворе замещаются менее подвижными катионами основания $Na^+$. Электрическая проводимость вследствие этого уменьшается и в точке эквивалентности становится минимальной. Добавление избытка щелочи приводит к появлению в растворе избытка высокоподвижных гидроксид-ионов $OH^-$. Это вновь приводит к увеличению электрической проводимости (рис. 11.9, *а*).

При титровании раствора слабой кислоты $CH_3COOH$ раствором сильного основания NaOH

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftarrows CH_3COOHNa + H_2O$$

происходит замещение слабого электролита (кислоты), плохо диссоциирующего на ионы, на сильный электролит (соль) полностью диссоциирующий на ионы. Так как соль диссоциирует на малоподвижные ионы, то электрическая проводимость возрастает незначительно. Появление избытка щелочи приводит к появлению высокоподвижных гидроксид-ионов, вследствие чего электрическая проводимость резко возрастает (рис. 11.9, *б*). Абсцисса точки на кривой титрования, отвечающая резкому изменению электрической проводимости, соответствует объему стандартного раствора, идущего на титрование раствора, концентрацию которого определяют.

## 11.4. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы

При соприкосновении двух химически или физически разнородных материалов между ними возникает разность потенциалов. Наибольший интерес представляют контакты проводников: металл (1) — металл (2), металл — раствор соли металла, раствор электролита (1) — раствор электролита (2) и т. д. (рис. 11.10). Изменение потенциала при переходе через границу происходит резко, поэтому говорят, что имеет место *скачок потенциала.*

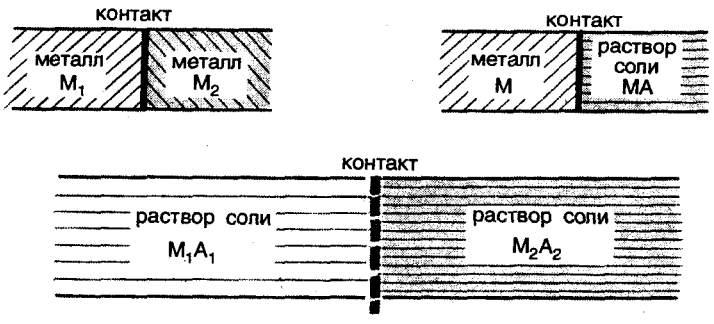



Рис. 11.10. Контакты различных проводников

Возникновение скачка потенциала вызывается различными причинами, зависящими от природы контактирующих материалов. Главной причиной является обмен заряженными частицами, в результате которого создается избыток носителей электричества данного знака по одну сторону и их недостаток по другую сторону границы раздела. Обмен заряженных частиц приводит к возникновению двойного электрического слоя. Двойной электрический слой подобен заряженному конденсатору с определенной разностью потенциалов между обкладками.

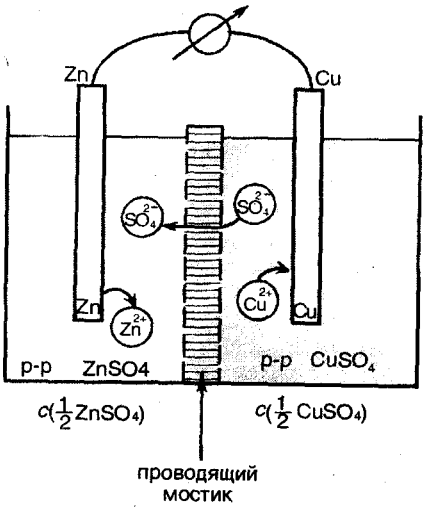



Рис. 11.11. Гальванический элемент Якоби — Даниэля

Иногда перенос заряженных частиц через границу раздела фаз невозможен (водный раствор электролита — воздух, водный раствор ПАВ — воздух и т. д.). В этом случае скачок потенциала возникает в результате адсорбции (см. раздел 10) растворенных веществ на границе раздела, причем обе «обкладки» конденсатора находятся в этом случае в жидкой фазе.

Работу химического источника тока удобно рассмотреть на примере элемента Якоби—Даниэля. Этот элемент (рис. 11.11) представляет собой сосуд, разделенный пористой перегородкой на две части. В одной части сосуда содержится раствор цинка сульфата $c(^1/_2ZnSO_4) = 1$ моль/л, в который опущена цинковая пластинка. В другой части раствор меди сульфата $c(^1/_2CuSO_4) = 1$ моль/л и соответственно медная пластинка. При замыкании полюсов элемента проводником (внешняя цепь) электроны переходят по нему с цинковой пластинки на медную. Этот процесс сопровождается переходом ионов цинка с цинкового электрода в раствор. В результате растворения цинковой пластинки увеличивается концентрация раствора цинка сульфата. На медном электроде наблюдается уменьшение концентрации меди сульфата вследствие перехода анионов $SO_4^{2-}$ в первую часть и осаждения катионов $Cu^{2+}$ на медной пластинке. Эти процессы можно рассматривать как результат окислительно-восстановительной реакции. На цинковом электроде протекает полуреакция окисления

$$1.\ Zn\ (т) \rightleftarrows Zn^{2+}\ (р) + 2e^-;\ \Delta G_1^\circ = -146\ кДж$$

а на медном — полуреакция восстановления

$$2.\ Cu^{2+}\ (р) + 2e^- \rightleftarrows Cu\ (т);\ \Delta G_2^\circ = -66\ кДж$$

Следовательно, электрический ток обусловлен суммарной окислительно-восстановительной реакцией

$$Cu^{2+}\ (р) + Zn\ (т) \rightleftarrows Cu\ (т) + Zn^{2+}\ (р);$$
$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = -212\ кДж$$

Особенность осуществления окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе состоит в том, что электроны от восстановителя (Zn) к окислителю ($Cu^{2+}$) переносятся по внешней цепи и могут совершать электрическую работу $W_{эл}$.

Как уже сказано выше, раствор в приэлектродном пространстве цинкового электрода обогащается ионами цинка, а медного электрода обедняется ионами меди. Вследствие этого сульфат-ионы перемещаются через пористую перегородку из раствора меди сульфата в раствор цинка сульфата (внутренняя цепь). Возникает замкнутый контур электрического тока.

Направление тока в цепи определяется направлением окислительно-восстановительной реакции, которое можно прогнозировать на основе 2-го начала термодинамики по изменению энергии Гиббса $\Delta G^\circ$.

Для элемента Якоби—Даниэля $\Delta G^\circ = -212$ кДж. Поскольку приращение энергии Гиббса реакции имеет отрицательный знак, восстановление ионов меди цинком идет самопроизвольно, цинковая пластинка является анодом, а медная пластинка — катодом источника тока. Приращение энергии Гиббса реакции позволяет рассчитать максимальную электрическую работу $W_{эл}$, которую можно получить с помощью данного источника. При растворении 1 моль Zn эта работа составит

$$W_{эл} = \Delta G^\circ = -212\ кДж.$$

Элемент Якоби—Даниэля является примером обратимой гальванической цепи, так как при пропускании электрического тока от внешнего источника направление электрохимической реакции меняется на обратное:

$$Cu\ (т) + Zn^{2+}\ (р) \rightleftarrows Cu^{2+}\ (р) + Zn\ (т);\ \Delta G^\circ = 212\ кДж$$

Приращение энергии Гиббса в этом процессе имеет положительный знак и протекание реакции окисления меди обусловливается работой внешнего источника.

Аналогично элементу Якоби—Даниэля на основе законов термодинамики можно рассматривать самые различные химические источники тока и прогнозировать их работу.

При записи гальванических цепей и уравнений реакций, протекающих в них, необходимо соблюдать правила, рекомендованные ИЮПАК (1953).

1. Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, производящую работу, а не потребляющую ее, поэтому ЭДС элемента целесообразно считать положительной величиной.

2. ЭДС элемента рассчитывают, вычитая из числового значения потенциала правого электрода числовое значение потенциала левого электрода (правило «правого плюса»). Поэтому схему элемента записывают так, чтобы левый элек-

трод был отрицательным (протекает процесс окисления), а правый — положительным (протекает процесс восстановления).

3. Границу раздела между проводником I рода и проводником II рода обозначают одной чертой. Например, для границы металл — раствор

$$Zn|ZnSO_4\ (p);\ CuSO_4\ (p)|Cu$$

4. Границу раздела между двумя проводниками II рода изображают пунктирной чертой. Например, для растворов электролитов

$$ZnSO_4\ (p)\ \vdots\ CuSO_4\ (p)$$

5. Если на границе раздела двух проводников II рода используют электролитный мостик для элиминирования диффузионного потенциала, его обозначают двумя пунктирными чертами:

$$ZnSO_4\ (p)\|CuSO_4\ (p)$$

6. Компоненты одной фазы записывают через запятую:

$$Pt|Fe^{3+},\ Fe^{2+};\ Pt,\ H_2|HCl$$

7. Уравнение электродной реакции записывают так, чтобы слева располагались вещества в окисленной (Ox) форме, а справа — в восстановленной (Red) форме:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$
$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

В общем виде окислительно-восстановительную реакцию записывают так:

$$Ox + ze^- = Red^{z-}$$

Исходя из принятых правил, гальванический элемент Якоби — Даниэля можно записать следующим образом:

$$Zn|ZnSO_4\ (p)\,\vdots\,CuSO_4\ (p)|Cu$$

**Электродвижущая сила гальванической цепи равна алгебраической сумме скачков потенциалов на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы.**

В замкнутом гальваническом элементе Якоби — Даниэля имеются четыре границы фаз: границы $Zn|ZnSO_4\ (p)$ и $Cu|CuSO_4\ (p)$; граница $Zn|Cu$; граница $ZnSO_4\ (p)\,\vdots\,CuSO_4\ (p)$.

Электродвижущую силу элемента рассчитывают соответственно как алгебраическую сумму четырех слагаемых:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} + \varphi_к + \varphi_D,$$

где $\varphi_{Cu}$, $\varphi_{Zn}$ — скачки потенциала, возникающие на границе фаз проводник I рода | проводник II рода, называют *электродными потенциалами* и в общем случае обозначают $\varphi_м$; $\varphi_к$ — скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух проводников I рода, называют *контактным потенциалом;* $\varphi_D$ — скачок потенциала, возникающий на границе раздела проводник II рода | проводник II рода, — *диффузионным потенциалом.*

Контактный потенциал на границе раздела металлов Cu | Zn составляет $\varphi_к = 0{,}033$ В. Это значение в общем случае определяется разностью работ выхода соприкасающихся металлов.

Для устранения влияния контактного потенциала на измерение ЭДС электрохимическую цепь собирают таким образом, чтобы она заканчивалась металлами одной и той же природы. В элементе Якоби — Даниэля с этой целью к цинковому электроду присоединяют медный провод или к медному цинковый:

$$Cu,\ Zn \mid ZnSO_4 \,\|\, CuSO_4 \mid Cu$$
$$Zn \mid ZnSO_4 \,\|\, CuSO_4 \mid Cu,\ Zn$$

Собранную таким образом гальваническую цепь называют правильно разомкнутой. Обычно, специально не оговаривая, предполагают, что оба вывода (полюса) элемента сделаны из одного и того же металла.

Диффузионный потенциал $\varphi_D$ возникает вследствие различий в скоростях диффузии катионов и анионов.

Так, например, в цепи

| раствор HCl | раствор KCl |
|---|---|
| $c(HCl) = 0{,}1$ моль/л | $c(KCl) = 0{,}1$ моль/л |

(рис. 11.12, *а*, *б*) коэффициент диффузии иона водорода больше коэффициента диффузии иона хлора $D(H^+) > D(Cl^-)$, а коэффициенты диффузии ионов калия и хлора приблизительно одинаковые: $D(K^+) \simeq D(Cl^-)$. В результате диффузионный поток HCl создает в пограничном слое раствора калия хлорида избыток положительных зарядов, а в пограничном растворе соляной кислоты — избыток отрицательных зарядов (см. рис. 11.12, *б*). Диффузионный потенциал для рассматриваемой границы раздела $\varphi_D = 0{,}0028$ В. Диффузионный потенциал не является равновесным, но в обычных условиях остается приблизительно постоянным в течение длительного периода.

Для устранения влияния диффузионного потенциала на ЭДС элемента используют солевой мостик. Между проводниками II рода гальванического элемента помещается промежуточный концентрированный раствор электролита. Электролит подбирает-

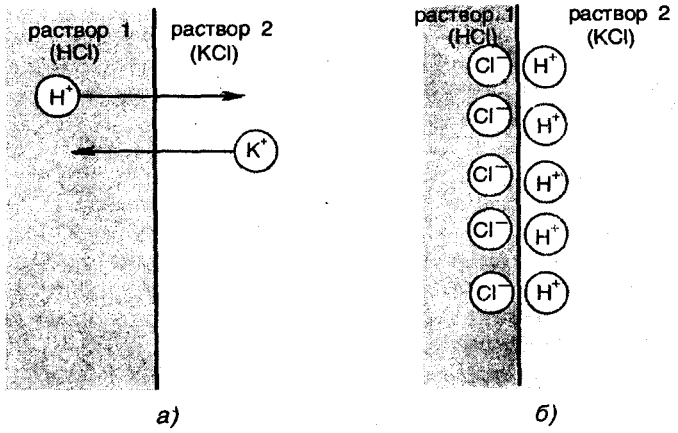



Рис. 11.12. Возникновение диффузного потенциала на границе раздела раствор *1* (HCl) — раствор *2* (KCl)

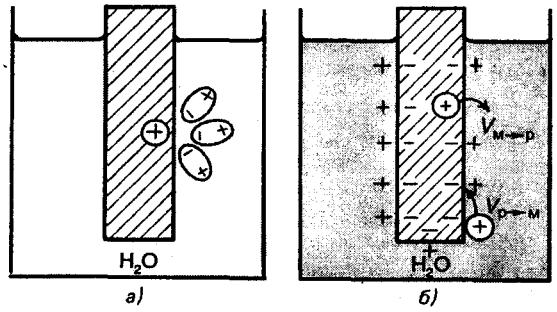



Рис. 11.13. Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл — вода

ся так, чтобы коэффициенты диффузии катионов и анионов были близки (чаще всего KCl, $NH_4NO_3$). Так, для системы

| раствор HCl | раствор KCl | раствор KCl |
|---|---|---|
| $c(HCl) = 0{,}1$ моль/л | $c(KCl) = 3{,}5$ моль/л | $c(KCl) = 0{,}1$ моль/л |

диффузионный потенциал снижается до 0,0011 в.

**Механизм возникновения электродного потенциала.** При контакте металлической пластинки с водой расположенные на поверхности катионы металла гидратируются полярными молекулами воды (рис. 11.13, *а*). Выделяющаяся при этом энергия гидратации $E_г$ идет на разрыв связи ионов с кристаллической решеткой металла $E_м$. Вследствие этого расположенные на поверхности катионы переходят в водную фазу. Металлическая пластинка при этом приобретает отрицательный заряд, а близлежащий слой воды — положительный. Таким образом, на границе раздела металл — вода возникает двойной электрический слой (рис. 11.13, *б*).

**Скачок потенциала, возникающий на границе раздела металл — раствор его соли, называется электродным потенциалом $\varphi_м$.**

С возрастанием заряда скорость перехода $v_{м \to ж}$ ионов из металла в жидкость уменьшается. В то же время скорость обратного процесса $v_{ж \to м}$ возрастает. При определенном заряде металла устанавливается равновесие, которое характеризуется равенством скоростей прямого и обратного процесса $v_{м \to ж} = v_{ж \to м}$. Устанавливающаяся при этом разность потенциалов в двойном электрическом слое зависит от природы металла, растворителя и температуры.

Более сложную картину наблюдают, когда металл контактирует не с чистой водой, а с раствором соли этого металла (рис. 11.14). Например, в случае элемента Якоби — Даниэля цинковая пластинка погружена в раствор цинка сульфата

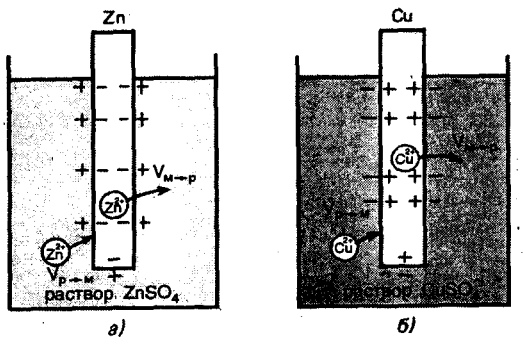



Рис. 11.14. Возникновение скачка потенциала на границе раздела металл — раствор его соли

(рис. 11.14, *а*), а медная — в раствор меди сульфата (рис. 11.14, *б*).

Возникновение электродного потенциала обусловлено обратимым переходом катионов $M^{z+}$ из металла М в раствор его соли и обратно $M^{z+}_{металл} \rightleftarrows M^{z+}_{раствор}$. Пусть $v_{м\to р}$ — скорость перехода ионов $M^{z+}$ из металла в раствор, а $v_{р\to м}$ — скорость перехода тех же ионов из раствора на поверхность металла. В общем случае $v_{м\to р}$ и $v_{р\to м}$ неодинаковы. Они становятся равными, когда между жидкой и твердой фазами устанавливается равновесие.

Если в начальный момент скорость $v_{м\to р} > v_{р\to м}$, металл по отношению к раствору заряжается отрицательно, а близлежащий слой раствора — положительно (см. рис. 11. 14). При этом по мере перехода ионов в раствор $v_{м\to р}$ уменьшается, а $v_{р\to м}$ возрастает. При определенном значении скачков потенциала в системе устанавливается равновесие ($v_{р\to м} = v_{м\to р}$). Направление самопроизвольного перехода ионов (м→р или р→м) и равновесное соотношение скоростей перехода ионов ($v_{м\to р}$ и $v_{р\to м}$) определяются энергией Гиббса этих процессов. Основную роль играет соотношение энергии сольватации иона металла молекулами растворителя $E_с$ и энергии связи иона в кристаллической решетке металла $E_м$ (энтальпийные составляющие энергии Гиббса). Если $E_с > E_м$, то самопроизвольно идет процесс м→р. В таком случае металл в растворе собственной соли заряжается отрицательно. Наоборот, когда $E_м > E_с$, идет обратный процесс р→м, т. е. металл в растворе собственной соли заряжается положительно. При точных расчетах энергии Гиббса и соответствующего электродного потенциала необходимо учитывать также энтропийную составляющую.

Таким образом, на основе 2-го закона термодинамики можно прогнозировать знак окислительно-восстановительного потенциала.

**Уравнение Нернста**. Зависимость электродного потенциала от природы металла, активности его ионов в растворе и температуры количественно выражается уравнением, выведенным немецким физиком В. Нернстом (1864—1941).

Уравнение Нернста выводится на основе уравнения изотермы химической реакции (см. раздел 1.4), т. е. является одним из следствий 2-го начала термодинамики.

Рассмотрим электродную реакцию

$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M$$

Электрическая работа обратимого перевода 1 моль ионов из металла в раствор или из раствора в металл будет равна

$$W_{эл} = zF\varphi_м, \qquad (11.24)$$

где $z$ — зарядовое число иона; $\varphi_м$ — потенциал электрода, В; $F$ — постоянная Фарадея, Кл/моль.

В соответствии со 2-м началом термодинамики максимальная работа $W_{эл} = \Delta G$ и согласно уравнению изотермы химической реакции

$$W_{эл} = \Delta G = RT\ln K - RT\ln \frac{a(M)}{a(M^{z+})}, \qquad (11.25)$$

где $\Delta G$ — энергия Гиббса реакции; $a(M)$ — активность металла в твердом состоянии; $a(M^{z+})$ — активность ионов этого металла в растворе.

Подставляя значение работы из уравнения (11.24) в уравнение (11.25), получают

$$zF\varphi_м = RT\ln K - RT\ln \frac{a(M)}{a(M^{z+})}.$$

Отсюда следует

$$\varphi_м = \frac{RT}{zF}\ln K - \frac{RT}{zF}\ln \frac{a(M)}{a(M^{z+})}.$$

Выражение $\frac{RT}{zF}\ln K$ при постоянной температуре является постоянной величиной, определяемой свойствами электрода. Эту величину обозначают через $\varphi^\circ_м$.

Принимая активность металла в твердом состоянии равной единице, получают уравнение Нернста для электродной реакции $M^{z+} + ze^- = M$ в виде

$$\varphi_м = \varphi^\circ_м + \frac{RT}{zF}\ln a(M^{z+}). \qquad (11.26)$$

При активности ионов $a(M^{z+}) = 1$, из уравнения (11.26) следует $\varphi_м = \varphi^\circ_м$.

**Стандартным электродным потенциалом $\varphi^\circ_м$ называют скачок потенциала на границе раздела металл — раствор его соли с активностью ионов $M^{z+}$, равной 1.**

Коэффициент активности разбавленных растворов близок к единице, и вместо активности можно использовать концентрацию. Уравнение Нернста в этом случае имеет вид

$$\varphi_м = \varphi^\circ_м + \frac{RT}{zF}\ln c(M^{z+}). \qquad (11.27)$$

**Водородный электрод.** Водородный электрод (рис. 11.15) представляет собой покрытую платиновой чернью платиновую пластинку, насыщенную газообразным водородом, которая опущена в водный раствор кислоты.

Водород, растворенный в платине, частично, под действием

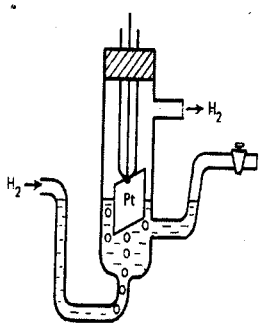



Рис. 11.15. Водородный электрод

силовых полей атомов платины, диссоциирует на протоны и электроны:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$$

В результате такая платиновая пластинка приобретает способность обмениваться с раствором ионами водорода:

$$H^+(Pt) + H_2O \rightleftarrows H_3O^+(Pt)$$

Возникающий при этом потенциал зависит от активности ионов водорода в растворе и водорода в платине:

$$2H_3O^+(p) + 2e^- \rightleftarrows H_2(Pt) + 2H_2O$$

Активность водорода в платине пропорциональна давлению газообразного водорода. Количественно эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{H_2} = \varphi^\circ_{H_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(H^+)}{p(H_2)}, \qquad (11.28)$$

где $\varphi_{H_2}$ — потенциал водородного электрода, В; $\varphi^\circ_{H_2}$ — стандартный потенциал водородного электрода, В; $T$ — абсолютная температура, К; $R$ — газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(моль·К), $F$ — постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл/моль; $a(H^+)$ — активность ионов водорода, моль/дм$^3$; $p(H_2)$ — давление газообразного водорода, Па.

**Стандартным водородным электродом называют водородный электрод, в котором давление газообразного водорода поддерживается равным 101 кПа, а активность ионов водорода в растворе равна 1.**

Потенциал стандартного водородного электрода условно принят за нуль:

$$\varphi^\circ_{H_2} = 0. \qquad (11.29)$$

При всех других активностях ионов водорода при условии, что $p(H_2) = 101$ кПа уравнение Нернста для водородного электрода принимает следующий вид:

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln a(H^+), \qquad (11.30)$$

или с учетом, что $-\lg a(H^+) = pH$

$$\varphi_{H_2} = -\frac{2{,}303RT}{F} pH. \qquad (11.31)$$

Стандартный водородный электрод используется как электрод, относительно которого измерены потенциалы всех остальных

электродов. Водородный электрод в качестве индикаторного применяют для определения pH среды в соответствии с уравнением (11.31).

**Измерение электродных потенциалов.** Для измерения электродных потенциалов собирают гальваническую цепь, состоящую из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

В качестве примера можно рассмотреть следующую цепь с цинковым электродом:

$$Zn \mid ZnSO_4 \parallel H_2SO_4 \mid H_2, Pt$$

и цепь с медным электродом:

$$Pt, H_2 \mid H_2SO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$$
$$a(H^+) = 1 \quad a(^1/_2Cu^{2+}) = 1$$

ЭДС водородно-цинковой гальванической цепи будет равна:

$$E^\circ = \varphi^\circ_{H_2} - \varphi^\circ_{Zn};$$

так как принято $\varphi^\circ_{H_2} = 0$, то измеренная ЭДС будет равна по абсолютному значению и противоположна по знаку потенциалу цинкового электрода:

$$\varphi^\circ_{Zn} = -E^\circ. \qquad (11.32)$$

В случае медно-водородной гальванической цепи ЭДС

$$E^\circ = \varphi^\circ_{Cu} - \varphi^\circ_{H_2}, \qquad (11.33)$$

поскольку $\varphi^\circ_{H_2} = 0$, из (11.33) получают

$$\varphi^\circ_{Cu} = E^\circ. \qquad (11.34)$$

Обобщая вывод уравнений (11.32) и (11.34), получают, что

**стандартный электродный потенциал численно равен электродвижущей силе со знаком «+» или «—» гальванического элемента, составленного из стандартного водородного и стандартного данного электродов.**

Измеренные стандартные электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы в порядке убывания их числовых значений приведены в табл. 3.16.

**Последовательность металлов, расположенных в порядке убывания (возрастания) значений их электродных потенциалов, называют электрохимическим рядом напряжений.**

Рядом напряжений широко пользуются для предсказания направления окислительно-восстановительных реакций (см. раздел 2).

Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, не способны вытеснять водород из кислот.

Химическая реакция протекает самопроизвольно, если вычисленное значение электродвижущей силы $E^\circ$ по правилу «правого плюса» (см. выше) положительно.

**Электроды сравнения.** Водородный электрод сложен по конструкции и его потенциал зависит от трудно контролируемых факторов. Поэтому на практике применяют более простые электроды, потенциалы которых известны, постоянны и воспроизводимы. Такие электроды называют *электродами сравнения*. Чаще

всего используют каломельный и хлорсеребряный электроды сравнения.

*Каломельный электрод* (рис. 11.16) представляет собой сосуд, на дне которого находится тщательно очищенная ртуть, покрытая слоем пасты, полученной растиранием металлической ртути Hg с каломелью $Hg_2Cl_2$ и раствором калия хлорида KCl. Сверху наливается раствор KCl известной концентрации. Ртуть контактирует с платиновой проволочкой в стеклянном чехле. К платине припаян медный проводник для соединения с внешней цепью. Соединение каломельного электрода с другими электродами осуществляется посредством боковой трубки. Каломель, незначительно растворяясь в воде, диссоциирует с образованием ионов $Hg_2^{2+}$ и $Cl^-$:

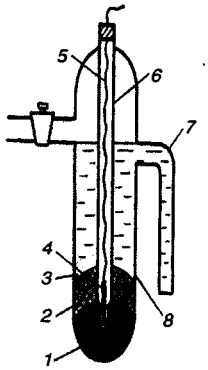



Рис. 11.16. Каломельный электрод:

*1* — ртуть; *2* — паста каломели со ртутью; *3* — насыщенный раствор каломели в растворе хлорида; *4* — платина; *5* — медный проводник; *6* — стеклянный чехол; *7* — соединительный отвод; *8* — сосуд

$$Hg_2Cl_2 \rightleftarrows Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

На границе раздела металл — раствор каломельного электрода протекает электродная реакция

$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^-$$

В соответствии с уравнением Нернста получают зависимость электродного потенциала каломельного электрода от активности хлорид-ионов $Cl^-$:

$$\varphi_{Hg_2Cl_2} = \varphi^\circ_{Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-). \qquad (11.35)$$

Активность хлорид-ионов, а следовательно, и значения потенциала каломельного электрода определяются концентрацией раствора калия хлорида (см. табл. 11.4).

Таблица 11.4. **Значение потенциала каломельного и хлорсеребряного электродов при разных концентрациях водного раствора калия хлорида** ($T = 298$ K)

| Концентрация раствора KCl, моль/л | $\varphi_{Hg_2Cl_2}$, В | $\varphi_{AgCl}$, В |
|---|---|---|
| 0,1 | 0,334 | 0,290 |
| 1,0 | 0,283 | 0,238 |
| 4,8 (насыщ. р-р) | 0,243 | 0,222 |

Хлорсеребряный электрод (рис. 11.17) представляет собой серебряную проволоку, электролитически покрытую слоем серебра хлорида и опущенную в сосуд, заполненный раствором калия хлорида. Для соединения хлорсеребряного электрода с други-

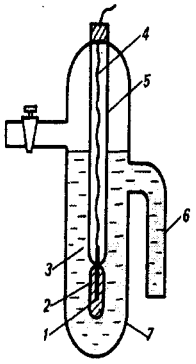



Рис. 11.17. Хлорсеребряный электрод:

*1* — серебро; *2* — серебра хлорид; *3* — насыщенный раствор серебра хлорида в растворе калия хлорида; *4* — медный проводник; *5* — стеклянный чехол; *6* — соединительный отвод; *7* — сосуд

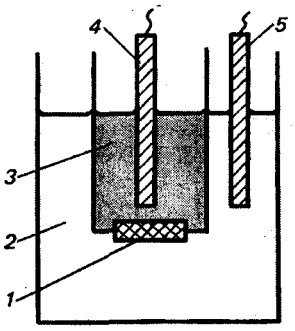



Рис. 11.18. Ионселективный электрод:

*1* — ионселективная мембрана; *2* — исследуемый раствор; *3* — стандартный раствор; *4* — внутренний электрод сравнения; *5* — внешний электрод сравнения

ми электродами используют боковую трубку — электролитный мостик.

На границе раздела металл — раствор хлорсеребряного электрода протекает электродная реакция

$$AgCl + e^- \rightleftarrows Ag + Cl^- \qquad (11.36)$$

Зависимость электродного потенциала от активности ионов серебра и хлорид-ионов описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{AgCl} = \varphi^\circ_{AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a(Cl^-). \qquad (11.37)$$

Значения потенциала хлорсеребряного электрода при разных концентрациях раствора калия хлорида даны в табл. 11.4.

**Ионоселективные электроды.** Ионоселективные электроды (рис. 11.18) представляют собой электрохимические системы, разделенные на две части мембраной, избирательно чувствительной (селективной) к определенному виду ионов. Снаружи находятся исследуемый раствор и внешний электрод сравнения, во внутренней части помещены раствор с известной активностью определяемых ионов и внутренний электрод сравнения. Скачок потенциала возникает в результате ионного обмена между мембраной и раствором. Можно подобрать такой материал мембраны, что она будет обмениваться с раствором только ионами данного вида и, следовательно, потенциал, возникающий на границе раздела мембрана — раствор, будет зависеть только от активности этих ионов.

Реакция ионного обмена, протекающая как на внутренней,

так и на внешней поверхности мембраны, сходна с ионной адсорбцией и схематически описывается уравнением

$$RM_I(м) + M_{II}^{+}(р) \rightleftarrows RM_{II}(м) + M_I^{+}(р)$$

где буквы «м» и «р» соответственно относятся к мембране и раствору.

Концентрация обменивающихся ионов $M^+$ на разных сторонах мембраны различная. Поэтому на мембране возникает разность потенциалов, которую измеряют в цепи с двумя одинаковыми электродами сравнения.

Все ионоселективные электроды в зависимости от агрегатного состояния мембраны подразделяют на электроды с *твердым и жидкими мембранами*. В качестве жидких мембран используют органические жидкости (хлорбензол, толуол), которые не смешиваются с водой, но растворяют ионогенное вещество, способное к обмену с ионами данного вида в исследуемом растворе. К твердым мембранам относятся стеклянные, кристаллические (монокристаллы или прессованные пластинки труднорастворимого соединения) и гетерогенные (ионогенное вещество распределено в инертной твердой матрице).

С помощью ионоселективных электродов определяют концентрацию самых различных ионов ($Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$, $CN^-$, $Cl^-$, $NO_3^-$) в биологических жидкостях, и даже непосредственно внутри клетки. Типичный представитель ионоселективных электродов — стеклянный, широко используемые в pH-метрах и иономерах.

В последнее время область применения ионоселективных электродов существенно расширилась благодаря использованию ферментов. Как известно, ферменты — вещества, которые селективно катализируют превращение только одного определенного вещества — субстрата в присутствии даже близких по химической природе веществ. Так, например, мочевина под действием уреазы превращается в $NH_4^+$. С помощью содержащего уреазу электроселективного электрода, чувствительного к ионам $NH_4^+$, можно анализировать раствор на содержание мочевины.

В настоящее время в клинической практике широко используют ионоселективные электроды, содержащие ферменты для определения глюкозы, антибиотиков, витаминов, гормонов, аминокислот и других биологически активных веществ.

**Стеклянный электрод.** В 1906 г. немецкий биолог М. Кремер (1865—1935) установил, что на границе раздела стекло — вода или стекло — водный раствор возникает скачок потенциала. В 1909 г. немецкий физико-химик Ф. Габер (1868—1934) показал, что скачок потенциала возрастает с увеличением концентрации ионов водорода в растворе. Эти открытия послужили толчком к созданию стеклянных электродов. Стекло чаще всего представляет собой соединение кремния диоксида с щелочными и щелочно-земельными оксидами. В результате гидролиза сили-

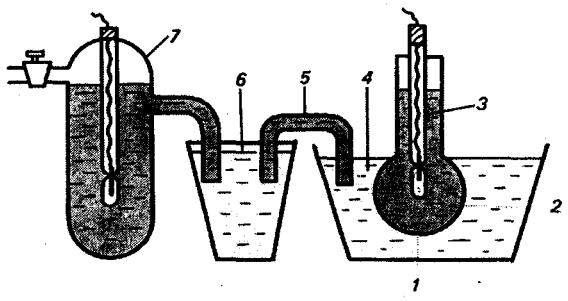



Рис. 11.19. Стеклянный электрод:
*1* — шарик из стеклянной мембраны; *2* — раствор HCl; *3* — внутренний хлорсеребряный электрод; *4* — исследуемый раствор; *5* — агаровый мостик; *6* — раствор хлорида калия; *7* — внешний хлорсеребряный электрод

катов — выщелачивания на поверхности стекла образуется тонкая пленка геля поликремниевой кислоты, незначительно диссоциированной на ионы:

$$R—O—\underset{\underset{O}{\|}}{Si}—OH \rightleftarrows R—O—\underset{\underset{O}{\|}}{Si}—O^- + H^+$$

Анионы поликремниевой кислоты $R—O—SiO_2^-$ сообщают отрицательный заряд поверхности стекла. Водород-ионы заряжают положительно прилегающий к поверхности стекла слой раствора. Степень диссоциации поликремниевой кислоты зависит в соответствии с принципом Ле Шателье от концентрации ионов водорода в растворе. Вследствие этого скачок потенциала на границе раздела стекло — водный раствор зависит от pH среды.

Широко распространена конструкция стеклянного электрода в виде трубки, заканчивающейся полым тонкостенным шариком (рис. 11.19). Внутри шарика находятся раствор водородхлорида и внутренний электрод сравнения. Шарик погружают в исследуемый раствор и с помощью мостика стеклянный электрод соединяют с внешним электродом сравнения. Собранную таким образом электрохимическую цепь можно записать следующим образом:

| Ag, AgCl внутренний электрод сравнения | HCl (p) | стекло | изучаемый раствор | KCl (p) | KCl (p) | AgCl, Ag внешний электрод сравнения |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi_1$ | | $\varphi_2$ | $\varphi_3$ | | | $\varphi_4$ |

ЭДС этой цепи определяется суммой $\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4$. Скачки потенциалов $\varphi_1$, $\varphi_2$, $\varphi_4$ постоянны, следовательно, ЭДС цепи изменяется в зависимости от потенциала $\varphi_3$, зависящей от pH исследуемого раствора.

**Концентрационные элементы.** Примером концентрационного

элемента может служить цепь, составленная из двух серебряных электродов:

$$\mathrm{Ag} \mid \underset{a_1}{\mathrm{AgNO_3}} \parallel \underset{a_2}{\mathrm{AgNO_3}} \mid \mathrm{Ag}$$

**Концентрационными гальваническими элементами называют электрохимические цепи, состоящие из двух одинаковых электродов, отличающихся друг от друга активностями веществ, принимающих участие в потенциалопределяющей реакции.**

Концентрационные цепи широко используют для определения pH, коэффициентов активности ионов, растворимости труднорастворимых электролитов.

Пусть в цепи из двух серебряных электродов активность серебра нитрата слева меньше активности справа: $a_1 < a_2$. Электродные потенциалы в соответствии с уравнением Нернста равны:

$$\varphi_{Ag} = \varphi^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{zF} \ln a\,(Ag^+),$$

где $a\,(Ag^+)$ — активность ионов $Ag^+$.

Так как металл обоих электродов один и тот же, стандартные потенциалы $\varphi^{\circ}_{Ag}$ левого и правого электродов равны. Вследствие различия активностей ионов металла в растворе степень смещения равновесия потенциалопределяющей реакции

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$$

для правого и левого электродов неодинакова. Правый электрод имеет более положительный заряд, чем левый. Электродвижущая сила цепи равна

$$E = \varphi_2 - \varphi_1. \qquad (11.38)$$

Подставляя в (11.37) уравнение Нернста для $\varphi_1$ и $\varphi_2$, получают:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}.$$

Из уравнения (11.38) следует, что ЭДС концентрационного гальванического элемента определяется логарифмом отношения активности ионов. Это отношение обычно изменяется не больше чем на два-три порядка. Поэтому ЭДС цепей такого типа не превышает 0,2—0,3 В.

При замыкании электродов на внешнюю цепь электроны с левого электрода переходят на правый. Для восстановления равновесия в соответствии с принципом Ле Шателье на левом электроде металл растворяется, а на правом — выделяется. В результате активность ионов ($a_2$) в правом приэлектродном пространстве уменьшается, а в левом ($a_1$) возрастает. Когда активности окажутся равными ($a_1 = a_2$), ЭДС цепи становится равной нулю.

Концентрационные цепи могут быть составлены также из двух электродов II рода (с различной концентрацией хорошо растворимого электролита), двух газовых электродов (например, водородных с различным давлением газообразного водорода) и др.

Для разбавленных растворов вместо отношения активностей при расчете ЭДС концентрационного элемента можно использовать соотношение концентраций:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1}. \qquad (11.39)$$

Если концентрации электролитов известны, то, используя уравнение (11.39), можно вычислить ЭДС концентрационной цепи. Расчетные значения ЭДС хорошо согласуются с экспериментально измеренными. Такое соответствие указывает на справедливость основных положений теории возникновения электродных потенциалов.

**Окислительно-восстановительные системы.** Скачок потенциала на электроде может возникать в результате ОВ-реакции, протекающей в приэлектродном пространстве.

**Окислительно-восстановительными (ОВ) системами называют электрохимические системы, содержащие окисленную и восстановительную форму одного и того же вещества или нескольких веществ.**

В зависимости от механизма окисления — восстановления разнообразные ОВ-системы можно разделить на два типа:

1-й тип. ОВ-системы, в которых окислительно-восстановительный процесс связан с передачей только электронов, например

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

или в общем виде

$$Ox^{z+} + ze^- \rightleftarrows Red$$

2-й тип. ОВ-системы, в которых окислительно-восстановительный процесс связан не только с передачей электронов, но и протонов, например

$$\underset{\text{хинон}}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows \underset{\text{гидрохинон}}{C_6H_4(OH)_2}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

или в общем виде

$$Ox + mH^+ + ze^- \rightleftarrows Red$$

**Инертный металл в сочетании с ОВ-системой называют окислительно-восстановительным или редокс-электродом (от лат. reduction — восстановление, oxidation — окисление), а возникающий на этом электроде потенциал называют окислительно-восстановительным (ОВ) или редокс-потенциалом.**

Инертный металл принимает лишь косвенное участие в потенциалопределяющей реакции, являясь посредником в передаче электронов от восстановительной формы вещества Red к окисленной Ox.

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от донорно-акцепторных свойств ОВ-системы, ее состава, а для систем 2-го типа — и от активности ионов водорода в растворе.

Причины возникновения ОВ-потенциала удобно рассмотреть на примере системы, состоящей из ионов железа $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$ и платиновой пластинки. При погружении инертного металла в раствор, содержащий избыток окисленной формы $c(Fe^{3+}) \gg c(Fe^{2+})$, металлическая поверхность заряжается положительно (рис. 11.20, *а*). При избытке восстановленной формы $c(Fe^{3+}) \ll c(Fe^{2+})$ поверхность платины заряжается отрицательно (рис. 11.20, *б*).

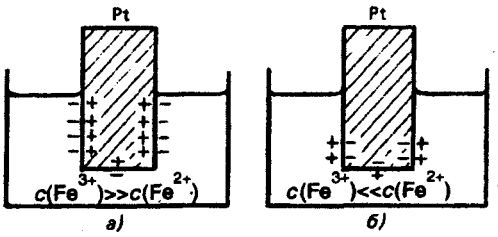



Рис. 11.20. Возникновение ОВ-потенциала

Механизм возникновения определенной разности потенциалов на границе раздела платина — раствор основывается на том, что на ионы $Fe^{3+}$ с определенной скоростью переходят электроны от платины, на которую, в свою очередь, переносятся электроны от ионов $Fe^{2+}$. Скорость перехода электронов из металла в раствор к ионам $Fe^{3+}$ постепенно уменьшается по мере роста положительного заряда поверхности платины, а скорость перехода в обратном направлении от ионов $Fe^{3+}$ возрастает. И наоборот, скорость переноса электронов из раствора от ионов $Fe^{2+}$ к металлу постепенно уменьшается по мере роста отрицательного заряда поверхности платины, а скорость перехода в обратном направлении возрастает. В результате достигается равновесие при равенстве скоростей прямого и обратного процессов.

Передача электронов с одного иона на другой через металл приводит к появлению на поверхности металла электрического заряда и образованию двойного электрического слоя.

На первый взгляд может показаться, что переход электронов от ионов $Fe^{2+}$ к ионам $Fe^{3+}$ в растворе не требует в качестве посредника инертного металла. Действительно, межионный обмен электронами возможен. Но ионы $Fe^{2+}$ и $Fe^{3+}$ сольватированы различным образом, и для переноса электрона требуется преодолеть энергетический барьер. В то же время переходы электронов от иона $Fe^{2+}$ на инертный металл и с поверхности металла к иону $Fe^{3+}$ характеризуются гораздо меньшей энергией активации.

В зависимости от механизма окисления — восстановления устанавливается некоторый характерный для данной ОВ-системы скачок потенциала. Для рассмотренной системы $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ электроно-акцепторная способность ионов $Fe^{3+}$ значительно больше электроно-донорной способности ионов $Fe^{2+}$. Поэтому платиновая пластинка при равенстве активностей ионов $Fe^{3+}$ и $Fe^{2+}$ заряжается положительно.

**Уравнение Петерса.** Количественная зависимость ОВ-потенциала от природы ОВ-системы, соотношения активностей окисленной и восстановленной форм, температуры и от активности ионов водорода для систем 1-го и 2-го типа устанавливается уравнениями Петерса:

$$\text{1-й тип: } \varphi_r = \varphi_r^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}, \qquad (11.40)$$

$$\text{2-й тип: } \varphi_r = \varphi_r^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Ox})\, a^m(\text{H}^+)}{a(\text{Red})}, \qquad (11.41)$$

где $\varphi_r$ — ОВ-потенциал, В; $\varphi_r^\circ$ — стандартный ОВ-потенциал, В; $z$ — число электронов, которое присоединяет частица окисленной формы Ox, переходя в восстановительную форму Red; $a(\text{Ox})$ — активность окисленной формы, моль/л; $a(\text{Red})$ — активность восстановительной формы, моль/л; $m$ — число протонов, которое присоединяет частица окисленной формы, переходя в восстановленную; $a^m(\text{H}^+)$ — активность ионов водорода, моль/л. Уравнение Петерса является частным случаем уравнения Нернста, и его часто называют просто уравнением Нернста.

Вывод уравнений (11.40) и (11.41) аналогичен выводу уравнения Нернста.

Из анализа уравнений Петерса следует, что ОВ-потенциал зависит от природы ОВ-системы (эта зависимость определяется величиной $\varphi^\circ$), соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм и температуры, а для ОВ-систем 2-го типа — также еще и от активности ионов водорода в растворе. Из уравнений Петерса, кроме того, следует, что ОВ-потенциал не зависит от природы инертного металла, а в общем случае — от природы фазы с электронной проводимостью, следовательно, уравнения Петерса должны быть справедливы не только для границы раздела инертный металл — окислительно-восстановительная система, но и для границы полупроводник (электронный) — ОВ-система.

**Стандартным окислительно-восстановительным (ОВ) потенциалом называют потенциал, возникающий на границе раздела инертный металл — раствор, в котором активность окисленной формы равна активности восстановленной формы, а для систем 2-го типа, кроме того, активность ионов водорода равна единице.**

Значения некоторых стандартных окислительно-восстановительных потенциалов в порядке убывания представлены в табл. 11.6 и 11.7. Их широко используют для определения направления химических реакций. Так же как стандартный электродный потенциал определяет положение металла в ряду напряжений, стандартный ОВ-потенциал характеризует относительную окислительную способность ОВ-системы.

Система, ОВ-потенциал которой больше, является окислителем по отношению к ОВ-системе, потенциал которой меньше.

Из табл. 11.6 следует, что самым сильным окислителем (соответственно самым слабым восстановителем) является система $Co^{3+}$, $Co^{2+}$, а самым сильным восстановителем (самым слабым окислителем) — система $Cr^{3+}$, $Cr^{2+}$.

**Таблица 11.6. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 298 К**

| Электрод Pt\|Ox, Red | Электродная реакция $Ox^{+} + ze^{-} + mH^{+} \rightleftarrows Red$ | $z$ | $m$ | $\varphi^\circ$, В |
|---|---|---|---|---|
| $Pt\|Co^{3+}, Co^{2+}$ | $Co^{3+} + e^{-} \rightleftarrows Co^{2+}$ | 1 | 0 | 1,82 |
| $Pt\|H_2O_2, H_2O$ | $H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftarrows 2H_2O$ | 2 | 2 | 1,77 |
| $Pt\|MnO_4^{-}, Mn^{2+}$ | $MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-} = Mn^{2+} + 4OH^{-}$ | 5 | 8 | 1,51 |
| $Pt\|Fe^{3+}, Fe^{2+}$ | $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftarrows Fe^{2+}$ | 1 | 0 | 0,77 |
| $Pt\|C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2$ | $C_6H_4O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$ | 2 | 2 | 0,70 |
| $Pt\|I_2, I^{-}$ | $I_2 + 2e^{-} \rightleftarrows 2I^{-}$ | 2 | 0 | 0,53 |
| $Pt\|Fe(CN)_6^{3-}, Fe(CN)_6^{4-}$ | $Fe(CN)_6^{3-} + e^{-} \rightleftarrows Fe(CN)_6^{4-}$ | 1 | 0 | 0,36 |
| $Pt\|Cu^{2+}, Cu^{+}$ | $Cu^{2+} + e^{-} \rightleftarrows Cu^{+}$ | 1 | 0 | 0,153 |
| $Pt\|Sn^{4+}, Sn^{2+}$ | $Sn^{4+} + 2e^{-} \rightleftarrows Sn^{2+}$ | 2 | 0 | 0,15 |
| $Pt\|H^{+}, H_2$ | $2H^{2} + 2e^{-} \rightleftarrows H_2$ | 2 | 0 | 0,000 |
| $Pt\|Cr^{3+}, Cr^{2+}$ | $Cr^{3+} + e^{-} \rightleftarrows Cr^{2+}$ | 1 | 0 | —0,41 |

Таблица 11.7. **Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых биологически важных систем (pH 7)**

| Электрод | Электродная реакция | $z$ | $m$ | $\varphi^0$, В |
|---|---|---|---|---|
| Pt\|$Cu^{2+}$ — гемоцианин, $Cu^+$ — гемоцианин | $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ | 1 | 0 | 0,540 |
| Pt\|$Fe^{3+}$ — цитохром С $Fe^{2+}$ — цитохром С | $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 1 | 0 | 0,254 |
| Pt\|$Fe^{3+}$ — гемоглобин, $Fe^{2+}$ — гемоглобин | $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 1 | 0 | 0,254 |
| Pt\|фумарат, сукцинат | $^-OOCCH=CHCOO^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons {}^-OOCH_2CH_2COO^-$ | 2 | 2 | 0,031 |
| Pt\|пируват, лактат | $CH_3COCOO^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3CHOHCOO^-$ | 2 | 2 | —0,185 |
| Pt\|ФАД, $ФАДН_2$ | $ФАД + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ФАДН_2$ | 2 | 2 | —0,219 |
| Pt\|$НАД^+$, НАДН | $НАД^+ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons НАДН + H^+$ | 2 | 2 | —0,320 |
| Pt\|$НАДФ^+$, НАДФН | $НАДФ + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons НАДФН + H^+$ | 2 | 2 | —0,324 |

**Хингидронный электрод.** Хингидронный электрод представляет собой платиновую проволоку, погруженную в насыщенный раствор хингидрона. Одна из возможных конструкций такого электрода изображена на рис. 11.21.

Хингидрон — соединение эквимолекулярных количеств хинона и гидрохинона $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Незначительно растворяется в воде. При этом распадается на хинон и гидрохинон:

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2 \qquad (I)$$

Гидрохинон — двухатомный ароматический спирт. Проявляя слабокислые свойства, он диссоциирует в незначительной степени на ионы:

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2^{2-} + 2H^+ \qquad (II)$$

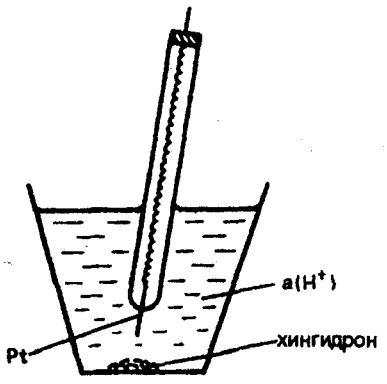



Рис. 11.21. Хингидронный электрод

Образовавшиеся анионы, отдавая два электрона, окисляются в хинон:

$$C_6H_4O_2^{2-} \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2e^- \qquad (III)$$

В результате протекания реакций (II) и (III) на границе раздела инертный металл — раствор хингидрона устанавливается равновесие:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$$

Возникающий при этом потенциал зависит от соотношения активностей хинона и гидрохинона, их

донорно-акцепторных способностей и от активности ионов водорода в растворе. Количественно эта зависимость выражается уравнением Петерса (11.41) для этого случая:

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi^{\circ}_{\text{хг}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{X})a(\text{H}^+)}{a(\text{ГX})}, \qquad (11.42)$$

где $\varphi_{\text{хг}}$ — потенциал хингидронного электрода, В; $\varphi^{\circ}_{\text{хг}}$ — стандартный потенциал хингидронного электрода, В; $a(\text{X})$ — активность хинона, моль/л; $a(\text{ГX})$ — активность гидрохинона, моль/л; $a(\text{H}^+)$ — активность ионов водорода, моль/л; $z = m = 2$.

Так как концетрации хинона и гидрохинона в насыщенном растворе хингидрона одинаковы, можно считать, что их активности равны: $a(\text{X}) = a(\text{ГX})$. Уравнение (11.42) принимает вид

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi^{\circ}_{\text{хг}} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+)$$

или

$$\varphi_{\text{хг}} = \varphi^{\circ}_{\text{хг}} - \frac{2{,}303RT}{F} \text{pH}.$$

Хингидронный электрод широко используют для измерения активной реакции среды растворов (до $\text{pH} \leqslant 8{,}2$), не содержащих более сильных окислителей и восстановителей, чем хинон и гидрохинон. В щелочной среде ($\text{pH} > 8{,}2$) $a(\text{X}) \neq a(\text{ГX})$ вследствие возрастания диссоциации гидрохинона и его окисления кислородом воздуха.

**Классификация электродов.** Существуют различные классификации электродов. Под одной из них в зависимости от механизма возникновения скачка потенциала все рассмотренные выше электроды делят на два типа:

1-й тип: проводник I рода — проводник II рода;

2-й тип: проводник II рода — проводник II рода.

В электродах 1-го типа скачок потенциала создается в результате окислительно-восстановительных реакций на границе раздела проводник I рода — проводник II рода.

В электродах 2-го типа скачок потенциала возникает вследствие избирательной проницаемости мембран по отношению к ионам различной природы или в результате избирательной ионообменной реакции на границе между проводниками II рода — мембраной и раствором электролита.

Если на границе фаз проводник I рода — проводник II рода скачок потенциала возникает в результате:

межфазного обмена ионами, то такие электроды называют *ионно-металлическими*;

межфазного обмена электронами, то такие электроды называют *окислительно-восстановительными*.

Ионно-металлические электроды в зависимости от природы обменивающихся ионов делят на электроды I рода и электроды II рода.

К I роду относят электроды, на которых протекают реакции типа

$$\text{M}^{z+} + ze^- \rightleftarrows \text{M}$$

$$M + ze^- \rightleftarrows M^{z-}$$

Это электроды, обратимые относительно катионов (цинковый, медный, водородный) или анионов (хлорный, кислородный).

По устройству электроды I рода представляют собой металл, опущенный в раствор собственной хорошо растворимой соли. В газовых электродах потенциалопределяющий материал (водород, кислород, хлор) не является проводником. Поэтому для осуществления электрического контакта используют инертные металлы (платина, палладий), насыщенные соответствующим газом. Растворенный в инертном металле газ частично диссоциирует на ионы и электроны. В результате металлический проводник приобретает способность обмениваться с раствором соответствующими ионами ($H^+$, $Cl^-$ и др.).

На электроде II рода протекает электродная реакция

$$M^{z+} + ze^- \rightleftarrows M$$

которой сопутствует реакция, приводящая к растворению или осаждению труднорастворимой соли металла

$$MA \rightleftarrows M^{z+} + A^{z-}$$

Суммарная реакция имеет вид

$$MA + ze^- \rightleftarrows M + A^{z-}$$

На основании этого можно сделать заключение, что к электродам II рода относят электроды, обратимые как по отношению к катионам, так и по отношению к анионам (каломельный, хлорсеребряный).

Электроды II рода по своему устройству представляют собой малоактивный металл, покрытый слоем собственного труднорастворимого электролита, опущенный в раствор хорошо растворимого электролита с одноименными анионами.

ОВ-электроды в зависимости от механизма ОВ-реакции делятся на ОВ-электроды I типа и ОВ-электроды II-го типа.

К I типу относят ОВ-электроды, потенциал которых возникает в результате ОВ-реакции общего вида

$$Ox + ze^- \rightleftarrows Red$$

К II типу относят ОВ-электроды, потенциал которых возникает в результате ОВ-реакции общего вида

$$Ox + ze + mH^+ \rightleftarrows Red$$

По устройству ОВ-электроды представляют собой инертный металл (Pt, Pd и др.), опущенный в раствор, который содержит окисленную и восстановленную форму одного или нескольких веществ.

Мембранные электроды в зависимости от природы мембраны подразделяют на: электроды с твердой мембраной, стеклянные электроды, электроды с жидкой мембраной.

Особое место занимают *ферментные электроды,* принцип действия которых можно рассмотреть на примере пенициллин-селективного электрода.

Известно, что фермент пенициллиназа гидролизуют антибиотик — пенициллин:

$$\text{Пенициллин} \xrightarrow{\text{пенициллиназа, } H_2O} \text{Пенициллиновая кислота}$$

Образующаяся пенициллиновая кислота изменяет pH среды. Пенициллиназа находится в тонкой мембране — пленке из полиакриламидного геля, покрывающего стеклянный электрод. Стеклянный электрод регистрируют изменение pH и, следовательно, изменение концентрации пенициллина в исследуемом растворе.

## 11.5. Потенциометрия

**Потенциометрией называют совокупность физико-химических методов исследования, в основе которых лежит измерение электродвижущей силы цепей, составленных из индикаторного электрода и электрода сравнения.**

Поскольку потенциал индикаторного электрода зависит от активности (концентрации) исследуемого иона в растворе, измерение ЭДС позволяет определять количество соответствующих ионов. Различают прямые и косвенные потенциометрические методы.

**Прямые потенциометрические методы.** В прямых потенциометрических методах источником информации для определения активности или концентрации ионов является числовое значение потенциала индикаторного электрода. Успешное потенциометрическое определение возможно только при правильном подборе индикаторного электрода, соответствующего целям исследования.

Для измерения концентрации катионов многих металлов вполне пригодными оказываются пластинки из того же металла. Например, для определения активности катионов меди $a(Cu^{2+})$ можно взять медную пластинку, для определения активности катионов серебра $a(Ag^{+})$ — серебряную.

Этот прием использовать нельзя, когда металлы вступают в химическое взаимодействие с водой, образуют пленки или дают невоспроизводимые потенциалы вследствие непостоянства кристаллической структуры (щелочные, щелочно-земельные металлы, железо, хром, вольфрам и др.). В таких случаях применяют ионоселективные электроды.

В биологических исследованиях особо широкое распространение получили калийселективный (на основе антибиотика валиномицина) и кальцийселективный (на основе диоктилфенилоктоната) электроды.

В прямых потенциометрических методах предварительно калибруют индикаторный электрод или строят градуировочный график. Для этого перед проведением измерений в анализируемом растворе аналогичные измерения проводят для серии стандартных растворов (с известными концентрациями).

В качестве индикаторного электрода для потенциометрического определения pH можно использовать любой электрод, потенциал которого зависит от активности ионов водорода. Чаще всего для этих целей применяют стеклянный электрод, реже — хингидронный и водородный.

**Определение pH с помощью водородно-каломельной цепи.** В этом методе гальваническую цепь составляют из водородного и каломельного электродов:

$$\mathrm{Pt,\ H_2} \left| \begin{array}{l} \mathrm{HCl} \\ a(\mathrm{H^+}) = \mathrm{X} \end{array} \right\| \begin{array}{l} \mathrm{Hg_2Cl_2,\ KCl} \\ c(\mathrm{KCl}) = 1\ \text{моль/л} \end{array} \Big| \ \mathrm{Hg}$$

При компенсационном методе (рис. 11.22) измеряют ЭДС цепи, равную:

$$E = \varphi_{Hg_2Cl_2} - \varphi_{H_2}. \qquad (11.45)$$

Потенциал каломельного электрода при 298 К равен 0,283 В (см. табл. 11.4). Зависимость потенциала водородного электрода от pH при 298 К в соответствии с уравнением (11.31) имеет вид

$$\varphi_{H_2} = -0{,}059\ \mathrm{pH}.$$

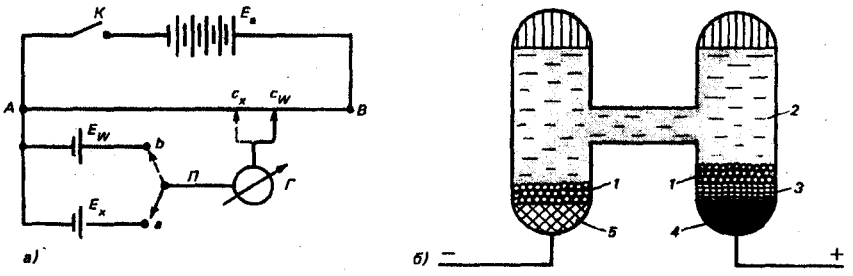



Рис. 11.22. Компенсационный метод измерения электродных потенциалов:
*а* — схема компенсационной установки: $E_a$ — аккумулятор; $E_W$ — элемент Вестона; $E_x$ — исследуемый гальванический элемент; $AB$ — реохорд; $Г$ — гальванометр; $K$, $П$ — переключатели. Расчет измеряемой ЭДС $E_x = E_W(AC_x/AC_W)$; *б* — устройство элемента Вестона: *1* — кристаллы $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$; *2* — насыщенный раствор $CdSO_4$; *3* — паста из $Hg_2SO_4$ и Hg; *4* — Hg; *5* — амальгама Cd. При работе гальванического элемента протекает ОВ-реакция: $Cd + Hg_2SO_4 + {}^8/_3H_2O = CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O + 2Hg$

Подставив эти значения потенциалов в уравнение (11.45) и решая его относительно pH, получают выражение, связывающее pH и ЭДС (при 298 К):

$$pH = 16{,}95E - 4{,}79. \qquad (11.46)$$

Основное достоинство метода: его можно применять практически во всем интервале значений pH и при определении pH агрессивных жидкостей (например, раствора HF).

Метод имеет недостатки. Необходимо использовать химически чистый водород с постоянным давлением, равным 101 кПа. Непрерывное пропускание водорода приводит к вытеснению растворенных в исследуемой жидкости газов (например, углерода диоксида в крови), что может привести к изменению pH. Платиновый электрод, покрытый платиновой чернью, обладает большой каталитической активностью и может служить причиной нежелательных реакций в исследуемом растворе, что может привести к изменению pH.

**Метод определения pH с помощью хингидро-хлорсеребряной цепи.** В этом методе гальваническая цепь состоит из хингидронного и хлорсеребряного электродов:

$$Ag, AgCl \left| \begin{matrix} KCl \\ c(KCl) = 1 \text{ моль/л} \end{matrix} \right\| \begin{matrix} HCl \\ a(H^+) = x \\ c(ГХ) = c(X) \end{matrix} \Big| Pt$$

Компенсационным методом измеряют ЭДС цепи:

$$E = \varphi_{хг} - \varphi_{AgCl}. \qquad (11.47)$$

Потенциал $\varphi_{AgCl}$ при 298 К равен 0,222 В (см. табл. 11.4). Зависимость потенциала хингидронного электрода от pH при 298 К в соответствии с уравнением (11.44) имеет вид

$$\varphi_{хг} = 0{,}7044 - 0{,}059 \text{ pH}.$$

Подставив эти значения в уравнение (11.47) и решая его относительно pH, получают выражение, связывающее pH и ЭДС:

$$pH = 8{,}17 - 16{,}95E. \qquad (11.48)$$

Основное достоинство метода: простота изготовления хингидронного электрода. Недостатки метода: не может быть использован для измерений в средах с pH > 8,2, а также в присутствии сильных окислителей и восстановителей.

**Определение pH с помощью стеклянного электрода.** В этом методе гальваническая цепь состоит из двух индикаторных и стеклянного электродов:

$$\text{Ag, AgCl} \left| \begin{matrix} \text{KCl} \\ c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/л} \end{matrix} \right| \text{стекло} \left| a(\text{H}^+) = x \right\| \begin{matrix} \text{KCl} \\ c(\text{KCl}) = 1 \text{ моль/л} \end{matrix} \left| \text{AgCl, Ag} \right.$$

Компенсационным методом измеряют ЭДС цепи с исследуемым раствором и с буферными растворами с различными значениями pH, строят градуированный график в координатах $E = f$ (pH), как показано на рис. 11.23. С помощью графика по значению ЭДС, измеренной для цепи с исследуемым раствором, находят соответствующее значение pH.

Если измерение ЭДС проводят с помощью специальных приборов — универсальных иономеров, необходимость в построении графика отпадает, так как шкала этих приборов имеет градуировку в единицах pH.

Достоинство метода: он может быть использован для измерения pH в присутствии окислителей и восстановителей, растворенных газов. Недостаток метода: линейная зависимость между потенциалом и pH соблюдается не при всех значениях pH. В сильнощелочной среде потенциал стеклянного электрода зависит от активности ионов щелочных металлов, присутствующих в растворе.

**Косвенные потенциометрические методы.** Чаще всего потенциометрические измерения используют для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе (потенциометрическое титрование). В ацидиметрии или алкалиметрии в качестве индикаторного электрода, как правило, применяют стеклянный электрод, так как его потенциал зависит от pH среды. В оксидиметрическом титровании применяют редокс-электрод; в осадительном и комплексиметрическом — ионоселективные электроды.

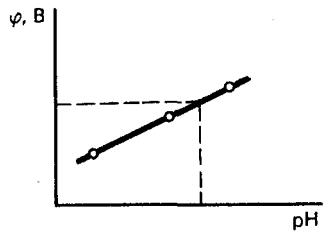


Рис. 11.23. Зависимость потенциала φ стеклянного электрода от pH раствора

Для определения точки эквивалентности строят кривую титрования: график зависимости ЭДС измерительной цепи от объема прилитого титранта. Затем проецируют точку перегиба кривой титрования на ось абсцисс (рис. 11.24, *а*). Более точно

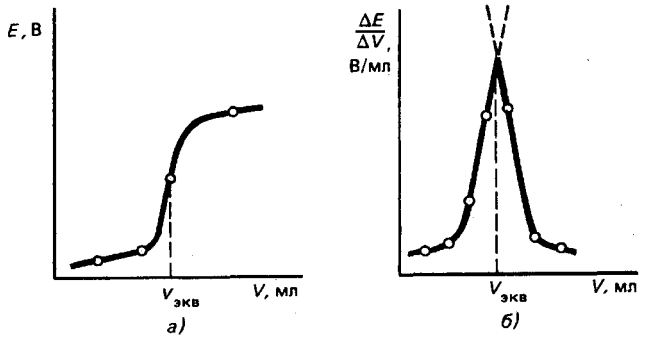



Рис. 11.24. Определение точки эквивалентности в потенциометрическом титровании:

*а* — по графику $E = f(V)$; *б* — по графику $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f_1(V)$

искомое значение можно определить по графику изменения приращения потенциала на единицу добавляемого объема титранта $\Delta\varphi/\Delta V$ в зависимости от общего объема $V$ прилитого титранта (рис. 11.24, *б*).

Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед титрованием с визуальной индикацией точки эквивалентности: возможность титрования мутных и окрашенных биологических жидкостей, легкость автоматизации анализа.

## 11.6. Вольтамперометрия и ее применение в медико-биологических исследованиях

**Вольтамперометрия — физико-химический метод анализа, в основе которого лежит получение автоматически записываемых вольтамперных кривых (полярограмм).**

Полярограммы выражают зависимость тока от напряжения в цепи, состоящей из исследуемого раствора и двух погруженных в него электродов (поляризующегося и неполяризующегося). Данный метод анализа был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским (1890—1967).

Вещества в растворе могут окисляться или восстанавливаться на поляризующемся электроде, в качестве которого обычно используют капельный ртутный электрод. Вторым, вспомогательным электродом служит практически неполяризующийся ртутный электрод с большой поверхностью.

Вольтамперометрия с использованием ртутного капельного электрода называется *полярографией*. Получение вольтамперных кривых (полярограмм) производят с помощью приборов, называемых *полярографами*.

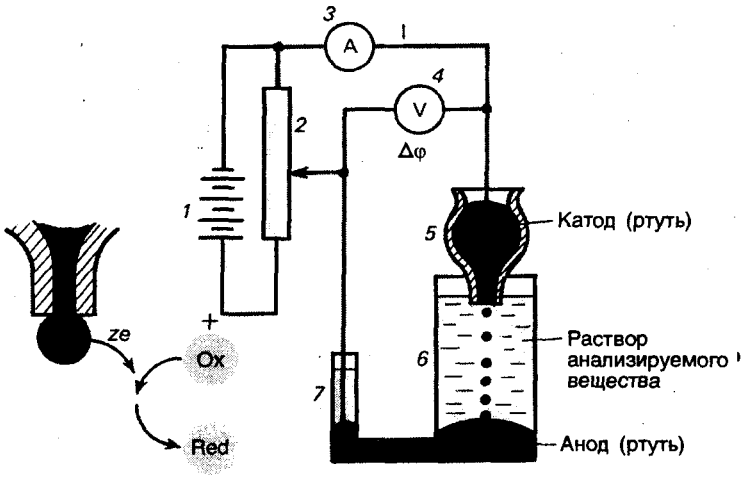



Рис. 11.25. Схема полярографа

Схема полярографа представлена на рис. 11.25. От источника постоянного тока *1* через потенциометр *2* на капельный ртутный электрод *5* и вспомогательный электрод *7* подается напряжение. При этом через электролитическую ячейку *6* с исследуемым раствором проходит ток *I*, измеряемый чувствительным амперметром *3*. Разность потенциалов $\Delta\varphi$ измеряют вольтметром *4*. В раствор помимо анализируемого вещества добавляют избыток индифферентного электролита, ионы которого в условиях эксперимента не разряжаются на электродах. Добавление этого электролита обеспечивает высокую электрическую проводимость раствора. Кроме того, при таких условиях изменение потенциала капельного электрода равно изменению приложенного напряжения.

При постепенном увеличении внешнего напряжения вначале идет зарядка электрода, и ток в цепи исчезающе мал (рис. 11.26, участок *AB*). Это указывает на то, что химическая реакция не идет. По достижении напряжения, отвечающего точке *B*, происходит резкое возрастание тока, свидетельствующее о начале восстановления (или окисления) исследуемого вещества на капельном электроде. При дальнейшем росте напряжения наступает момент, когда скорость диффузии ионов к электроду, а вследствие этого и ток в цепи достигают предельного значения (точка *C*). Этот ток называется *диффузионным* (отрезок *CD* поляризационной кривой).

Участок полярограммы *ABCD* (см. рис. 11.26), положение которого характерно для каждого вещества, называется *полярографической волной*.

Высота полярографической волны *h*, определяемая ординатой точки *C*, пропорциональна концентрации ионов или молекул, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции на капельном электроде. Это позволяет использовать полярографию для количественного определения вещества в растворе.

**Потенциал $\varphi_{1/2}$, при котором ток достигает половины предельного диффузного тока, называют потенциалом полуволны.**

Потенциал полуволны определяется природой реагирующих на поляризующемся электроде ионов или молекул. Таким образом, измерение значений $\varphi_{1/2}$ дает возможность проводить качественный анализ растворов. Поскольку каждому виду ионов или молекул на полярограмме соответствует определенная волна (рис. 11.27), можно определять несколько веществ в одной пробе раство-

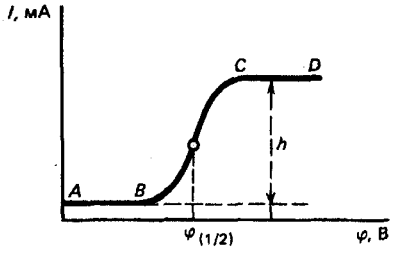



Рис. 11.26. Полярографическая волна

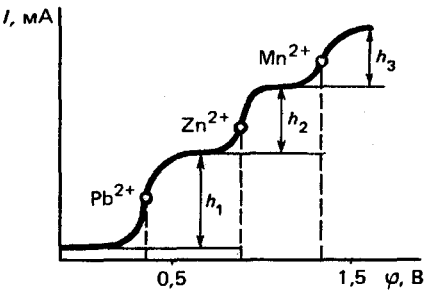



Рис. 11.27. Полярограмма смеси, содержащей ионы свинца, цинка, марганца

ра. Вещества, содержащиеся в растворе, устанавливают по значениям потенциалов $\varphi'_{1/2}$, а их концентрацию — по высотам соответствующих волн.

Вольтамперометрия обладает большой чувствительностью и дает возможность определять весьма малые концентрации вещества в растворе (до 0,0001 %). Для выполнения анализа достаточно 3—5 мл такого раствора. Проведение анализа на авторегистрирующих полярографах занимает 10 мин.

Вольтамперометрию широко используют в медико-биологических исследованиях для качественного и количественного определения в биологических жидкостях различных электролитов, белков, гормонов, витаминов, ферментов и других веществ; для определения степени насыщения крови кислородом, состава выдыхаемого воздуха (изучение газообмена у человека и животных); для определения вредных веществ в сточных водах и воздухе промышленных предприятий.

Установлено, что при ряде заболеваний (злокачественные опухоли, лучевая болезнь и др.) вольтамперометрия может применяться для диагностики и оценки эффективности лечения.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

**1.** В чем заключается сущность кондуктометрии? Для каких целей используют этот метод в медико-биологических исследованиях?

**2.** От каких факторов зависит электрическая проводимость растворов электролитов?

**3.** Что такое электрическая подвижность ионов? От каких факторов зависит ее величина?

**4.** В чем заключается сущность кондуктометрического титрования? Каково его преимущество по сравнению с титрованием с визуальной индикацией точки эквивалентности?

**5.** Как определяют точку эквивалентности при кондуктометрическом титровании?

**6.** В чем заключается сущность потенциометрии?

**7.** Какие ионселективные электроды применяют в медико-биологических исследованиях? Как они устроены?

**8.** Сформулируйте принцип выбора измерительного электрода в потенциометрии.

**9.** Что называют стандартным окислительно-восстановительным потенциалом? Каков его физический смысл?

**10.** Запишите гальванические цепи, с помощью которых можно определить pH раствора.

**11.** В чем заключается сущность потенциометрического титрования? Каково его преимущество по сравнению с титрованием с визуальной индикацией точки эквивалентности?

**12.** Калий гидроксид массой 0,759 г растворили в воде, объем полученного раствора составил 0,80 л. Сопротивление этого раствора в ячейке с постоянной, равной 0,80 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, равно 184 Ом. Рассчитайте молярную электрическую проводимость гидроксида калия.

**13.** Электрические подвижности ионов $K^+$ и $HO^-$ равны сответственно $7{,}62 \cdot 10^{-4}$ и $20{,}5 \cdot 10^{-4}$ $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ при 298 К. Рассчитайте молярную электрическую проводимость калия гидроксида при бесконечном разведении.

**14.** Как изменится редокс-потенциал системы «гемоглобин ($Fe^{3+}$) — гемоглобин ($Fe^{2+}$)», если окислится 5 % гемоглобина? Температуру принять равной 37 °С.

**15.** Вычислите ЭДС водородно-хлорсеребряной цепи при 25 °С, если водородный электрод опущен в буферный раствор, содержащий по 0,3 г уксусной кислоты и ацетата натрия в 0,5 л. Концентрация электролита в электроде сравнения равна 1 моль/л.

**16.** Стеклянный электрод, соединенный в гальваническую цепь с электродом сравнения, сначала поместили в буферный раствор с pH 3,5, а потом в исследуемую пробу молока. ЭДС цепи при этом возросла на 0,15 В. Измерения проводились при 298 К. Сделайте заключение о доброкачественности продукта (измерительный электрод заряжается отрицательно по отношению к электроду сравнения); pH молока в норме находится в пределах 6,6—6,9.

**17.** Для определения pH желчи (из пузыря) была составлена водородно-хлорсеребряная цепь, ЭДС которой оказалась равной 0,577 В. Измерение проводилось при 298 К, концентрация электролита в электроде сравнения равна 1 моль/л. Определите pH.

# Глава 12

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

**Изучив эту главу, вы должны знать:**

**общие свойства дисперсных систем и их классификацию;**

**природу и общие свойства коллоидных систем, методы их получения и очистки, строение мицелл, методы определения формы и размеров коллоидных частиц;**

**строение двойного электрического слоя, влияние электролитов на электрокинетический потенциал;**

**виды устойчивости коллоидных растворов, их причину и факторы, вызывающие ее нарушение; явление коллоидной защиты;**

**основные свойства аэрозолей, суспензий, эмульсий;**

**коллоидные ПАВ и их основные свойства.**

## 12.1. Общие сведения

Коллоидные системы широко распространены в природе и с древних времен играют громадную роль в человеческой жизни. Однако первые систематические исследования таких систем относятся лишь к середине XIX в. За 150 лет наука о коллоидах сформировалась как самостоятельный раздел физической химии.

В 1845 г. итальянский ученый Ф.Сельми (1817—1881), изучая свойства смесей из воды, серебра хлорида, серы и берлинской лазури, установил, что при определенных условиях образуются гомогенные системы, по внешнему виду похожие на растворы. Однако эти системы в отличие от водных растворов натрия хлорида, меди сульфата и других солей не образуются самопроизвольно. Подобные системы Ф.Сельми предложил называть псевдорастворами. Великий английский ученый М.Фарадей (1791—1867), разгадав секрет древних алхимиков — способо «растворения» золота в воде, в 1857 г. открыл отличительный признак псевдорастворов — сильное рассеяние света. Его соотечественник Т. Грэм (1805—1869) в 1861 г. установил, что одни вещества обладают большой скоростью диффузии и способностью проходить через растительные и животные мембраны, тогда как другие — малой скоростью диффузии и отсутствием способности проходить через мембраны. Первая группа веществ достаточно легко кристаллизуется, в то время как вторая после удаления растворителя образует клееподобные массы. Первые Т. Грэм назвал *кристаллоидами*, а вторые — *коллоидами* (от греч. kolla — клей, iedes — вид). Кристаллоиды образуют истинные растворы в то время как коллоиды — золи (коллоидные растворы).

Проф. Киевского университета И. Г. Борщов (1833—1978) в своих работах высказал предположение, что следует говорить не об особой группе веществ — коллоидах, а о коллоидном состоянии вещества. Это предположение было экспериментально подтверждено проф. Петербургского Горного института П. П. Веймарном (1907—1912), которому удалось получить коллоидные растворы большого числа веществ, считавшихся типичными кристаллоидами. В 1903 г. чешский ученый Р.Жигмонди и немецкий ученый Г.Зидентопф сконструировали прибор, названный ими ультрамикроскопом, с помощью которого можно проводить прямые наблюдения за частицами коллоидного раствора. С его помощью удалось определить форму и размеры коллоидных частиц. Ж.Перрен, Т.Сведберг, Во.Оствальд в начале XX в. показали, что свойства коллоидных растворов во многом зависят от размеров коллоидных частиц.

Дальнейшее развитие коллоидной химии как науки связано с именами А. Эйнштейна, М. Смолуховского, Г. Фрейндлиха, Г. Кройта, А. В. Думанского, Н. П. Пескова, П. А. Ребиндера.

**Современная коллоидная химия представляет собой науку, изучающую физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных веществ в твердом состоянии и в растворах.**

## 12.2. Дисперсные системы и их классификация. Методы получения и очистки коллоидных растворов

**Дисперсной называют систему, состоящую из дисперсной фазы — совокупности раздробленных частиц и непрерывной дисперсионной среды, в которой во взвешенном состоянии находятся эти частицы.**

Для характеристики раздробленности дисперсной фазы отечественный физико-химик А.В. Думанский (1880—1967) ввел в 1913 г. понятие *степень дисперсности* $\delta$, которая измеряется величиной, обратной среднему диаметру, или для несферических частиц величиной обратной среднему эквивалентному диаметру $d$ ($м^{-1}$):

$$\delta = 1/d. \qquad (12.1)$$

Во. Оствальд (1909) за меру раздробленности предложил использовать удельную поверхность ($м^{-1}$)

$$S_{уд} = \frac{S_{д.ф}}{V_{д.ф}}, \qquad (12.2)$$

где $s_{д.ф}$ — площадь поверхности дисперсной фазы, $V_{д.ф}$ — объем дисперсной фазы.

По степени дисперсности различают две группы систем: грубодисперсные и коллоидно-дисперсные (табл. 12.1).

Во. Оствальд, принимая во внимание агрегатное состояние дисперсной фазы, предложил различать восемь видов коллоидных систем (табл. 12.2).

Таблица 12.1. **Классификация дисперсных систем по степени дисперсности**

| Тип системы | Размер частиц дисперсной фазы, м | Степень дисперсности, $м^{-1}$ |
|---|---|---|
| Грубодисперсные (микрогетерогенные) системы | $>10^{-7}$ | $<10^{7}$ |
| Коллоидно-дисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы | $\sim 10^{-7}$—$10^{-9}$ | $\sim 10^{7}$—$10^{9}$ |

Таблица 12.2. **Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию фаз**

| Агрегатное состояние дисперсионной среды | Тип системы | Агрегатное состояние дисперсной фазы | Условное обозначение системы | Система |
|---|---|---|---|---|
| Газ | Аэрозоль | Газ | Г—Г | Отсутствует |
| | | Жидкость | Ж—Г | Туман |
| | | Твердое тело | Ж—Г | Дым |
| Жидкость | Лиозоль | Газ | Г—Ж | Пена |
| | | Жидкость | $Ж_1$—$Ж_2$ | Эмульсоид |
| | | Твердое тело | Т—Ж | Суспензоид |
| Твердое тело | Солидозоль | Газ | Г—Т | Твердая пена (пемза) |
| | | Жидкость | Ж—Т | Твердый эмульсоид |
| | | Твердое тело | $Т_1$—$Т_2$ | Без названия |

Необходимо отметить, что девятого вида коллоидных систем, образованных двумя газами, в обычных условиях не существует по той причине, что газы между собой смешиваются в неограниченных соотношениях.

Г. Фрейндлих предложил называть системы со слабым взаимодействием между дисперсной фазой и дисперсионной средой *лиофобными коллоидами (золями)*, с сильным взаимодействием — *лиофильными*. Если дисперсионной средой является вода, то системы называются соответственно *гидрофобными* и *гидрофильными*.

Еще в начале XX в. было обнаружено, что лиофобные коллоиды являются *необратимыми* (после удаления дисперсионной

среды они самопроизвольно не способны диспергироваться и давать золь), а лиофильные — *обратимыми* системами (способны самопроизвольно растворяться).

Если в коллоидной системе существуют устойчивые связи между частицами дисперсной фазы, то такие системы называют *связаннодисперсными* (гели), в случае отсутствия связей — *свободнодисперсными* (коллоидные растворы).

**Методы получения и очистки коллоидных растворов**. Для получения коллоидных растворов необходимо: 1) достичь коллоидной степени дисперсности; 2) подобрать дисперсионную среду, в которой нерастворимо вещество дисперсной фазы; 3) подобрать третий компонент — стабилизатор, сообщающий коллоидной системе устойчивость.

Образовывать коллоидные растворы в воде могут металлы, малорастворимые в ней оксиды, гидроксиды, кислоты, соли. Хорошо растворимые в воде вещества, но малорастворимые в неполярных органических растворителях не способны образовывать гидрозоли, но могут образовывать органозоли. Так, например, не возможно получить гидрозоль натрия хлорид, но возможно получение его коллоидного раствора в бензоле. И наоборот, можно легко получить гидрозоль камфоры, практически нерастворимой в воде, но невозможно получить ее коллоид в спирте, поскольку камфора хорошо растворима в этом растворителе.

В качестве стабилизаторов используют вещества, препятствующие агрегации коллоидных частиц в более крупные и выпадению их в осадок. Таким действием обладают: небольшой избыток одного из реагентов, из которых получается вещество дисперсной фазы, ПАВ, белки, полисахариды и др.

По размеру частиц дисперсной фазы коллоидные системы ($d \approx 10^{-7} - 10^{-9}$ м) занимают промежуточное положение между микрогетерогенными (грубодисперсными) системами ($d > 10^{-7}$ м) и истинными растворами (размер растворенных частиц $d < 10^{-9}$ м) низкомолекулярных веществ.

По способу достижения коллоидной степени дисперсности различают методы (рис. 12.1): *диспергационные* (от лат. disper-

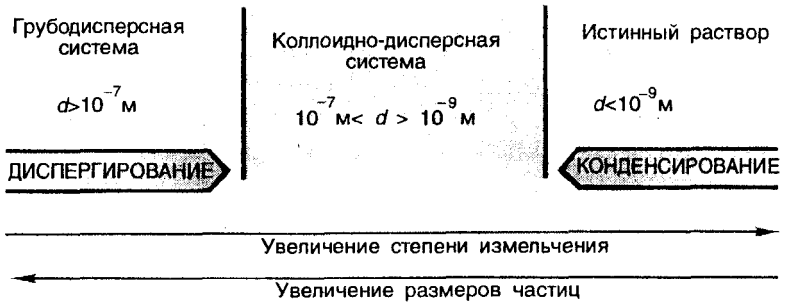



Рис. 12.1. Способы достижения коллоидной степени дисперсности

gire — измельчать) — получение частиц дисперсной фазы путем дробления более крупных частиц и *конденсационные* (от лат. condensire — укрупнять) — получение частиц дисперсной фазы путем объединения атомов, молекул, ионов.

**Методы диспергирования**. Для измельчения жидкостей и твердых тел необходимо совершить работу. Эта работа тем больше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Энергия, расходуемая при диспергировании, идет на преодоление молекулярных сил притяжения и на увеличение межфазной поверхности.

Для достижения требуемой степени дисперсности применяют механическое дробление, ультразвуковое, электрическое и химическое диспергирование.

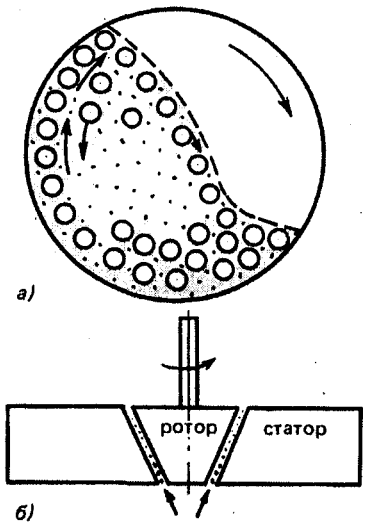



Рис. 12.2. Схемы диспергаторов: *а* — шаровая мельница; *б* — коллоидная мельница

*Механическое дробление* осуществляют с помощью шаровых и коллоидных мельниц в присутствии жидкой дисперсионной среды и стабилизатора. Схема шаровой мельницы представлена на рис. 12.2, *а*. Шары измельчают материал дисперсной фазы при вращении за счет раздавливания, раскалывания и истирания.

В коллоидных мельницах измельчение материала достигается его истиранием между поверхностями статора и вращающегося ротора (рис. 12.2, *б*).

*Измельчение с помощью ультразвука* происходит под действием источника ультразвуковых колебаний на смесь нерастворимых друг в друге жидкостей или твердого тела с жидкостью.

*Электрическое диспергирование* используют для получения золей металлов. К электродам, изготовленным из диспергируемого металла и опущенным в подщелоченную воду, подводят постоянный электрический ток и сближают электроды до образования электрической дуги. Металл, из которого изготовлены электроды, при этом превращается в пар, конденсирующийся в жидкой среде в золь. При получении органозолей (дисперсионная среда органический растворитель) применяют высокочастотный искровой заряд.

*Химическое диспергирование*, или *пептизация*, заключается в химическом воздействии на осадок.

**Конденсационные методы**. Взаимодействие ионов и молекул с образованием частиц коллоидных размеров может быть достигнута физическими и химическими методами.

*Физическая конденсация* имеет в своей основе физические методы воздействия. Чаще всего для получения золей используют *метод замены растворителя.* Вначале готовят истинный раствор вещества в летучем растворителе (например, канифоли в спирте) и добавляют к жидкости, в которой вещество нерастворимо (например, к воде). Летучий растворитель удаляют нагреванием. В результате происходит резкое понижение растворимости. Молекулы вещества конденсируются в частицы коллоидных размеров и образуется коллоидный раствор.

При *химической конденсации* для получения коллоидных растворов используют любые реакции, в результате которых образуются труднорастворимые соединения:

гидролиз

$$FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3(т) + 3HCl$$

обмен

$$AgNO_3 + KI = AgI(т) + KNO_3$$

восстановление

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 = 2Au(т) + 8HCl + 3O_2$$

окисление

$$2H_2S(р) + O_2 = 2S(т) + 2H_2O$$

нейтрализация

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4(т) + 2H_2O$$

**Методы очистки коллоидных растворов.** Коллоидные растворы, полученные одним из рассмотренных методов, содержат примеси растворенных низкомолекулярных веществ и грубодисперсных частиц, наличие которых может отрицательно сказываться на свойствах золей, снижая их устойчивость (см. раздел 12.5).

Для очистки коллоидных растворов от примесей используют фильтрацию, диализ, электродиализ, ультрафильтрацию.

*Фильтрация* (от лат. filtrum — войлок) основана на способности коллоидных частиц проходить через поры обычных фильтров. При этом более крупные частицы задерживаются. Фильтрацию используют для очистки коллоидных растворов от примесей грубодисперсных частиц.

*Диализ* (от греч. dyalisis — отделение) — удаление с помощью мембран низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов и растворов ВМС. При этом используют свойство мембран пропускать молекулы и ионы малого размера и задерживать коллоидные частицы и макромолекулы. Жидкость, подвергаемую диализу, отделяют от чистого растворителя соответствующей мембраной. Малые молекулы и ионы диффундируют через мембрану в растворитель и при его достаточно частой замене почти нацело удаляются из диализуемой жидкости.

Проницаемость мембраны по отношению к низкомолекулярным веществам обусловливается или тем, что малые молекулы и ионы свободно проходят через капилляры, пронизывающие мембраны, или растворяются в веществе мембраны. В качестве мембран для диализа применяют различные пленки, как естественные — бычий или свиной мочевой пузырь, плавательный пузырь рыб, так и искусственные — из нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, целлофана, желатина и других материалов.

Искусственные мембраны имеют преимущество по сравнению с естественными, так как их можно готовить с различной и хорошо воспроизводимой проницаемостью. При выборе материала для мембраны часто необходимо принимать во внимание заряд мембраны в том или ином растворителе, который возникает в результате или диссоциации самого вещества мембраны (см. раздел 11.3), или избирательной адсорбции на ней ионов (см. раздел 10.3), или неравномерного распределения ионов по обе стороны мембраны. Наличие заряда у мембраны иногда может быть причиной коагуляции (см. раздел 9.5) при диализе коллоидных растворов, частицы которых несут заряд, противоположный по знаку заряду мембраны. Поверхность целлофановых и коллодиевых мембран в воде и водных растворах обычно заряжена отрицательно. Белковые мембраны в среде с pH, меньшим изоэлектрической точки белка, заряжены положительно, а в среде с большим pH — отрицательно.

Существует большое разнообразие диализаторов — приборов для проведения диализа. Все диализаторы построены по общему принципу: диализируемая жидкость («внутренняя жидкость») находится в сосуде, в котором она отделена от воды или другого растворителя («внешняя жидкость») мембраной (рис. 12.3). Скорость диализа возрастает с увеличением поверхности мембраны, ее пористости и размера пор, с повышением температуры, интенсивности перемешивания диализируемой жидкости, скоростью смены внешней жидкости и уменьшается с ростом толщины мембраны.

*Электродиализ* используют для увеличения скорости диализа низкомолекулярных электролитов. С этой целью в диализаторе

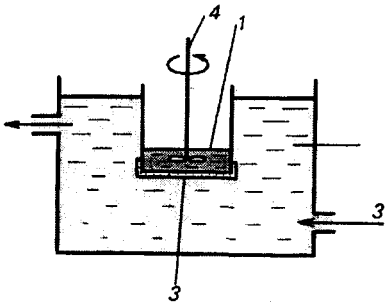



Рис. 12.3. Диализатор:
*1* — диализуемая жидкость; *2* — растворитель; *3* — диализная мембрана; *4* — мешалка

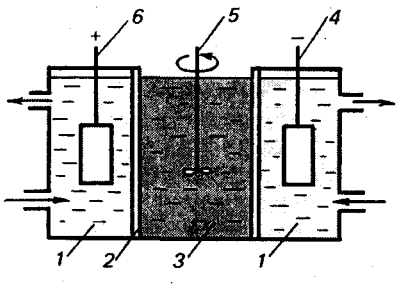



Рис. 12.4. Электродиализатор:
*1* — растворитель; *2* — диализная мембрана; *3* — диализуемая жидкость; *4* — катод; *5* — мешалка; *6* — анод

создают постоянное электрическое поле с падением потенциала 20—250 В/см и выше. Принципиальная схема электродиализатора представлена на рис. 12.4. Проведение диализа в электрическом поле позволяет ускорить очистку коллоидного раствора в несколько десятков раз.

*Компенсационный диализ* применяют, когда необходимо освободить коллоидный раствор лишь от части низкомолекулярных примесей. В диализаторе растворитель заменяют раствором низкомолекулярных веществ, которые необходимо оставить в коллоидном растворе.

Одной из разновидностей компенсационного диализа является *вивидиализ* (от лат. vivus — живой). На этом принципе основано действие искусственной почки. Диализирующий раствор содержит в одинаковых с кровью концентрациях вещества, которые необходимо сохранить в крови. Например, свободный сахар в сыворотке крови определяют компенсационным диализом сыворотки против изотонического солевого раствора, к которому добавляют различные количества сахара. Концентрация сахара в солевом растворе не меняется при диализе лишь в том случае, когда она равна концентрации свободного сахара в крови.

*Ультрафильтрация* (от лат. — ultra — сверх, filtrum — войлок) применяется для очистки систем, содержащих частицы коллоидных размеров (золи, растворы ВМС, взвеси бактерий и вирусов). В основе метода лежит продавливание разделяемой смеси через фильтры с порами, пропускающими только молекулы и ионы низкомолекулярных веществ. В определенной степени ультрафильтрацию можно рассматривать как диализ под давлением. Ультрфильтрацию широко используют для очистки воды, белков, нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов, а также в микробиологии при определении размеров вирусов и бактериофагов.

## 12.3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

**Молекулярно-кинетическими называются свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением частиц.**

С точки зрения молекулярно-кинетической теории коллоидные растворы — частный случай истинных растворов. Дисперная фаза рассматривается как растворенное вещество, а дисперсионная среда — как растворитель. Такое допущение вполне удовлетворительно позволяет объяснить явление осмоса, диффузии, броуновского движения, седиментационного равновесия. Необходимо отметить, что различия между молекулярно-кинетическими свойствами истинных и коллоидных растворов носят только количественный характер.

**Броуновское движение**. В 1827 г. английский ботаник Р. Броун (1773—1858), изучая цветочную пыльцу под микроскопом, обнаружил, что ее частицы, взвешенные в воде, совершают интенсивное, беспрерывное, хаотическое движение. Вначале было

высказано предположение о его связи с процессами жизнедеятельности цветочной пыльцы. Затем было обнаружено, что такое же движения совершают частицы веществ как органического, так и неорганического происхождения. Экспериментально установлено, что интенсивность хаотического движения, названного по имени первооткрывателя броуновским, зависит от размеров частиц, температуры и вязкости жидкости. Повышение температуры вызывает рост скорости движения. С ростом вязкости среды скорость движения уменьшается.

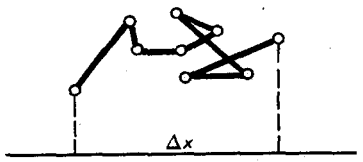


Рис. 12.5. Последовательные положения коллоидной частицы при броуновском движении:
$\Delta x$ — проекция траектории на ось $x$

Броуновское движение присуще частицам, размеры которых не превышают $10^{-6}$ м. При размерах около 4—5 мкм частицы только колеблются, при размерах меньше 4 мкм приобретают беспорядочно-поступательное движение, а при коллоидных — интенсивное зигзагообразно-поступательное движение (рис. 12.5). Коллоидная частица, находящаяся в хаотическом движении, изменяет направление движения приблизительно $10^{14}$ раз за 1 с.

А. Эйнштейн (1879—1955) и польский физик М. Смолуховский (1873—1917) в 1906—1908 гг. на основании молекулярно-кинетических представлений объяснили природу броуновского движения. Частицы дисперсной фазы испытывают в единицу времени огромное число ударов со стороны молекул дисперсионной среды, находящихся в тепловом движении. Вследствие этого частицы получают постоянно меняющийся импульс движения.

По предложению А. Эйнштейна за меру, характеризующую интенсивность броуновского движения, принято среднее квадратичное проекции смещения частицы $\overline{\Delta x}$, равное

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{k_Б t T}{3\pi r \eta}}, \qquad (12.3)$$

где $k_Б$ — константа Больцмана, $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $t$ — время, с; $T$ — температура, К; $r$ — радиус частицы, м; $\eta$ — вязкость, Н·с/м$^2$.

Соотношение (12.3), названное уравнением Эйнштейна — Смолуховского, было экспериментально подтверждено исследованиями физиков Ж. Б. Перрена (1870—1942) и Т. Сведберга (1884—1971).

Открытие и установление природы броуновского движения имело огромное научно-философское значение. Оно явилось одним из экспериментальных подтверждений существования атомов и молекул как реальных частиц.

**Диффузия.** Диффузия коллоидных растворов, как и истинных, описывается законом Фика, согласно которому

**скорость диффузии прямо пропорциональна площади поверхности, через которую проходит вещество, и градиенту его концентрации:**

$$\frac{dm}{dt} = -Ds\frac{dc}{dx}, \qquad (12.4)$$

где $dm$ — масса вещества (кг), прошедшего за время $dt$ (с) через поверхность площадью $s$ (м$^2$); $D$ — коэффициент диффузии, м$^2$/с, $dc/dx$ — градиент концентрации, кг·м$^{-4}$.

Коэффициент диффузии сферических частиц прямо пропорционален абсолютной температуре и обратно пропорционален радиусу частицы и вязкости среды:

$$D = \frac{k_Б T}{6\pi r\eta}, \qquad (12.5)$$

где $T$ — температура, К; $r$ — радиус диффундирующей частицы, м; $\eta$ — вязкость, Н·с/м$^2$.

Уравнение (12.5) позволяет объяснить малую скорость диффузии коллоидных частиц. Размеры коллоидных частиц приблизительно в 100 раз больше размеров атомов, молекул и ионов низкомолекулярных веществ. Следовательно, коэффициент диффузии коллоидных частиц в соответствии с уравнением (12.5) во столько же раз меньше коэффициента диффузии частиц низкомолекулярных соединений в истинных растворах. Экспериментально определив коэффициент диффузии, с помощью уравнения (12.5) можно вычислить размеры диффундирующих частиц.

**Осмотическое давление.** Осмотическое давление коллоидных растворов подчиняется закону И. Вант-Гоффа:

$$\Pi_{осм} = k_Б c_v T, \qquad (12.6)$$

где $c_v$ — частичная концентрация, м$^{-3}$; $T$ — температура, К.

Частичная концентрация — число частиц в единице объема, определяется отношением массы дисперсной фазы $m_д$, находящейся в объеме системы $V$ к массе коллоидной частицы $m$:

$$c_v = \frac{m_д}{mV}. \qquad (12.7)$$

Из уравнения (12.6) следует, что осмотическое давление коллоидного раствора пропорционально числу частиц дисперсной фазы в единице объема и абсолютной температуре.

Из-за большого размера частиц дисперсной фазы и малых значений частичной концентрации осмотическое давление коллоидного раствора приблизительно в тысячу раз меньше осмотического давления истинного раствора такой же массовой доли.

Принимая, что коллоидная частица имеет шаровидную форму с радиусом $r$ и считая, что плотность дисперсной фазы равна $\rho$, получают

$$m = {}^4/_3\pi r^3\rho. \qquad (12.8)$$

С учетом (12.7) и (12.8) уравнение (12.6) можно преобразовать к виду

$$\Pi_{осм} = \frac{3m_д k_Б T}{4\pi V r^3 \rho}. \qquad (12.9)$$

Из уравнения (12.9) следует, что осмотическое давление коллоидного раствора при прочих равных условиях обратно пропорционально кубу радиуса коллоидной частицы. Установленная зависимость хорошо согласуется с экспериментом. Кроме того, она позволяет объяснить, почему в отличие от истинных растворов осмотическое давление многих золей во времени падает. Это происходит в тех случаях, когда в результате агрегации коллоидных частиц (см. раздел 12.6) их размер возрастает, а частичная концентрация соответственно уменьшается. Кроме того, ускоряется оседание частиц.

**Седиментационное равновесие**. Сила тяжести, под действием которой оседают частицы дисперсной фазы, с учетом закона Архимеда может быть вычислена по формуле

$$F_т = {}^4/_3\pi r^3(\rho - \rho_0)g, \qquad (12.10)$$

где $F_т$ — сила тяжести, кг·м/с$^2$; $r$ — радиус частицы дисперсной фазы, м; $\rho$ — плотность дисперсной фазы, кг/м$^3$; $\rho_0$ — плотность дисперсионной среды, кг/м$^3$; $g$ — ускорение силы тяжести, равное 9,8 м/с$^2$,

В общем случае оседание частиц дисперсной фазы под действием сил разной природы (гравитационной, центростремительной, электрической) называется седиментацией (от лат. sedimentum — оседание).

Движение частицы в вязкой среде тормозит сила трения. Как следует из закона Стокса, сила трения, действующая на сферическую частицу, пропорциональна ее радиусу $r$, скорости движения $u$ и вязкости среды $\eta$:

$$F_{тр} = 6\pi r\eta u. \qquad (12.11)$$

Оседание происходит с постоянной скоростью, когда сила тяжести становится равной силе трения ($F_т = F_{тр}$):

$${}^4/_3\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi r\eta u.$$

Решая это уравнение относительно скорости, получают

$$u = \frac{2}{9}\frac{r^2}{\eta}(\rho - \rho_0)g. \qquad (12.12)$$

Как следует из уравнения (12.12), скорость оседания частиц под действием силы тяжести прямо пропорциональна квадрату радиуса частицы, разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды и обратно пропорциональна вязкости. Грубодисперсные частицы с большим значением $r^2$ оседают с заметной скоростью. Частицы коллоидной степени дисперсности под действием силы тяжести практически не оседают. Так, например,

время, необходимое для оседания в воде частицам кварца с радиусом $10^{-8}$ м на расстояние $10^{-2}$ м, равняется 359 дням.

Определение скорости оседания положено в основу *седиментационного анализа*, с помощью которого можно определить размеры частиц и их фракционный состав — число частиц разного размера. Седиментационный анализ широко используют для качественной оценки функционального состояния эритроцитов. Скорость оседания эритроцитов (СОЭ) значительно изменяется при различных заболеваниях и позволяет врачу делать заключение о состоянии организма пациента.

## 12.4. Оптические свойства дисперсных систем

В зависимости от соотношения между диаметром $2r$ частиц дисперсной фазы и длиной волны $\lambda$, проходящей через дисперсную систему, оптические свойства системы меняются.

Если $2r$ значительно больше $\lambda$, то происходит главным образом отражение, преломление и поглощение света. Вследствие этого грубодисперсные системы обнаруживают мутность как в проходящем свете, так и при освещении сбоку.

Для коллоидно-дисперсных систем $2r \simeq \lambda$ падающего света. В этом случае преобладает дифракционное рассеяние света, когда каждая коллоидная частица становится вторичным источником света. Визуально наблюдают *опалесценцию*. Это явление заключается в том, что окраска коллоидных растворов в рассеянном свете (при рассмотрении сбоку) и в проходящем свете неодинакова.

Опалесценцию впервые наблюдали независимо друг от друга в 1857 г. М. Фарадей и в 1868 г. Дж. Тиндаль (1820—1893). Поэтому явление получило название эффекта Фарадея — Тиндаля (рис. 12.6, *а*). При рассмотрении сбоку хорошо виден опалесцирующий конус, также называемый конусом Фарадея — Тиндаля.

Интенсивность светорассеяния зависит от целого ряда факторов и количественно выражается уравнением, выведенным английским физиком Рэлеем (1842—1919):

$$I = I_0 k_{\text{Р}} \frac{c_{\text{v}} r^6}{\lambda^4}, \qquad (12.13)$$

где $I$, $I_0$ — интенсивность рассеянного и падающего света, Вт/м$^2$; $k_{\text{Р}}$ — константа Рэлея, зависящая от соотношения показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, м$^3$; $c_{\text{v}}$ — частичная концентрация золя, м$^{-3}$; $\lambda$ — длина волны падающего света, м; $r$ — радиус частицы, м.

Из уравнения Рэлея следует, что интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна интенсивности падающего света, частичной концентрации золя и шестой степени радиуса кол-

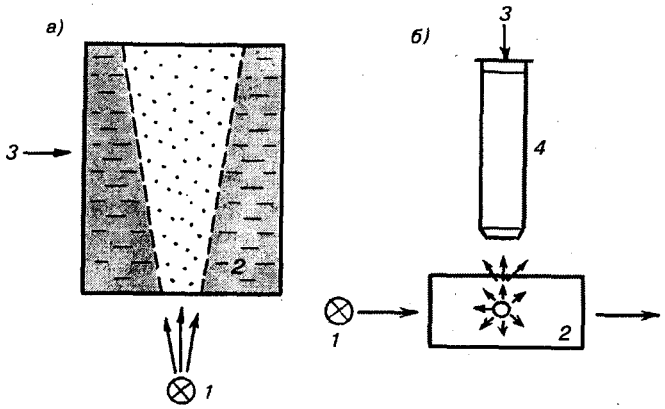



Рис. 12.6. Эффект Фарадея — Тиндаля:
*а* — общая схема; *б* — схема ультрамикроскопа; *1* — источник света; *2* — коллоидный раствор; *3* — направление наблюдения; *4* — тубус микроскопа

лоидной частицы и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света.

Используя уравнение Рэлея, нетрудно объяснить смещение спектра рассеянного света в коротковолновую область. При освещении коллоидного раствора смешанным (белым) светом фиолетовые (длина волны 0,38—0,45 мкм) и синие (0,45—0,50 мкм) лучи будут рассеиваться значительно интенсивнее, чем красные (0,62—0,76 мкм), оранжевые (0,59—0,62 мкм) и желтые (0,56—0,59 мкм). Например, четвертая степень отношения $(\lambda_к/\lambda_ф)^4$ для красного и фиолетового света равна $(0{,}76/0{,}38)^4 = 16$, т. е. рассеянный красный свет в 16 раз интенсивнее фиолетового.

Проверка уравнения Рэлея показала, что оно применимо для золей, размеры частиц дисперсной фазы которых составляют приблизительно 0,1 длины волны падающего света и не применимо к коллоидным растворам металлов, окраска которых сильно зависит от поглощения света.

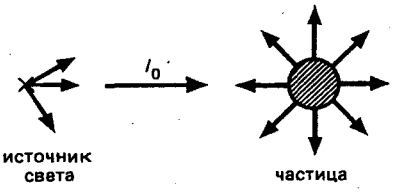
**Ультрамикроскопия**. Явление дифракционного светорассеяния положено Р. Жигмонди и Г. Зидентопфом (1903) в основу сконструированного ими ультрамикроскопа. Ультрамикроскоп (рис. 12.6, *б*) отличается от обычного микроскопа тем, что объект исследования наблюдается в рассеянном свете. Для этого кювета с исследуемым коллоидным раствором, помещенная на предметный столик микроскопа, освещается сбоку. В темном поле, как звездочки на ночном небе, видны светящиеся точки, не имеющие видимого размера, который можно было бы непосредственно измерить. Размер коллоидных частиц определяют по числу светящихся точек $N$ в наблюдаемом объеме коллоидного раствора $V_{р\text{-}р}$. По определению, частичная концентрация коллоидного раствора $c_ν$ равна

$$c_v = \frac{N}{V_{р\text{-}р}}. \qquad (12.14)$$

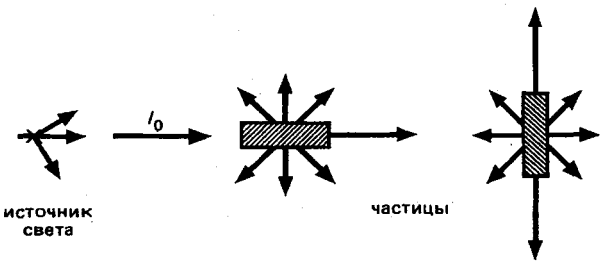
Зная массовую долю $w$ вещества в коллоидном растворе, частичную концентрацию $c_v$ и плотность дисперсной фазы $\rho$, в предположении, что коллоидные частицы имеют сферическую форму, находят радиус частицы:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3wV_{р\text{-}р}}{4\pi\rho c_v}}. \qquad (12.15)$$

С помощью ультрамикроскопа можно определить форму коллоидных частиц. Если интенсивность рассеяния света остается постоянной, то частицы имеют шаровидную форму:




Хаотическое изменение яркости светящихся точек (мерцание) указывает на то, что коллоидные частицы имеют форму пластинок, палочек, эллипсоидов:




Палочковидные частицы от пластинчатых можно отличить, используя для ультрамикроскопии проточную кювету.

Ультрамикроскопию применяют при исследовании плазмы и сыворотки крови, лимфы, вакцин, сывороток и антигенов, а также широко используют для контроля чистоты инъекционных растворов, воды, окружающей среды, в том числе воздушной.

## 12.5. Электрические свойства дисперсных систем

При воздействии на дисперсную систему электрического поля можно наблюдать перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды друг относительно друга. Отсюда следует, что части системы электрически заряжены. Впервые эти явления изучал в 1807 г. проф. Московского университета Ф. Ф. Рейсс (1778—1852).

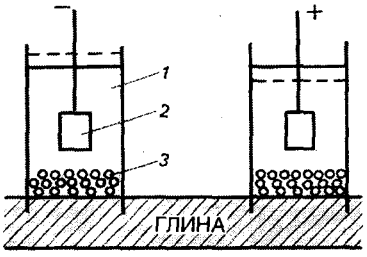



Рис. 12.7. Схема прибора Рейсса:
*1* — вода; *2* — электроды; *3* — коллоидные частицы глины

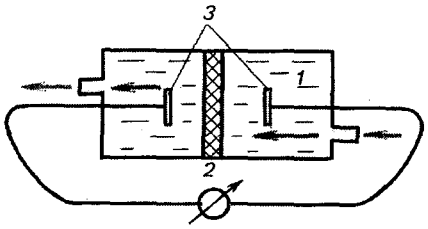



Рис. 12.8. Схема прибора Квинке:
*1* — текущая дисперсионная среда; *2* — неподвижная дисперсная фаза; *3* — измерительные электроды

Схема прибора Рейсса представлена на рис. 12.7. В слой влажной глины вставлены две стеклянные трубки, наполненные кварцевым песком и водой. В трубки опущены электроды, подключенные к источнику постоянного тока. Через некоторое время под действием электрического поля уровень воды в анодном пространстве понижается и она мутнеет вследствие появления суспензии из частиц глины. В катодном пространстве уровень воды повышается. Движение частиц в электрическом поле позднее было названо *электрофорезом*, а движение растворителя — *электроосмосом*. Во второй половине XIX в. было обнаружено возникновение разности потенциалов как при перемещении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы (рис. 12.8) — *потенциал протекания*, так и, наоборот, при перемещении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (рис. 12.9) — *потенциал седиментации*.

**Перемещение дисперсной фазы или дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля или возникновение разности потенциалов при перемещении дисперсной и дисперсионной среды друг относительно друга называют электрокинетическими явлениями.**

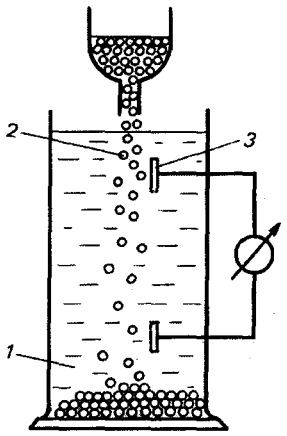



Рис. 12.9. Схема прибора Дорна:
*1* — неподвижная дисперсионная среда; *2* — подвижная дисперсная фаза; *3* — измерительные электроды

Причина электрокинетических явлений — образование двойного электрического слоя на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и, как следствие, наличие электрического заряда как у частиц дисперсной фазы, так и у дисперсионной среды.

**Заряд и строение коллоидных частиц.** Электрический заряд на границе раздела

фаз может возникать или в результате избирательной адсорбции одного из ионов растворенного электролита, или вследствие диссоциации поверхностных молекул вещества дисперсной фазы. В результате этих процессов на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой (ДЭС).

Первые представления о строении ДЭС были сформулированы Г. Гельмгольцем (1879), развиты Ж. Гуи (1910), Д. Чэпменом (1913) и О. Штерном (1924).

Согласно современным представлениям ДЭС состоит из достаточно прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы потенциалопределяющих ионов и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов — противоионов, находящихся в дисперсионной среде (рис. 12.10).

Расположение противоионов в дисперсионной среде определяется двумя противоположными факторами: тепловое движение стремится распределить ионы равномерно по всему объему жидкой фазы, а силы электростатического притяжения, наоборот, стремятся удержать их вблизи поверхности раздела фаз. В результате действия этих двух факторов устанавливается диффузионное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере удаления от межфазной поверхности. Необходимо также учитывать возможность адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью дисперсной фазы. Вследствие адсорбционного взаимодействия и электростатического притяжения часть противоионов оказывается прочно связанной с поверхностью дисперсной фазы. Потенциалопределяющие ионы вместе со связанными противоионами образуют адсорбционный слой, толщина которого невелика и измеряется несколькими ионными диаметрами. Оставшаяся часть противоионов образует диффузионный слой с убывающей концентрацией.

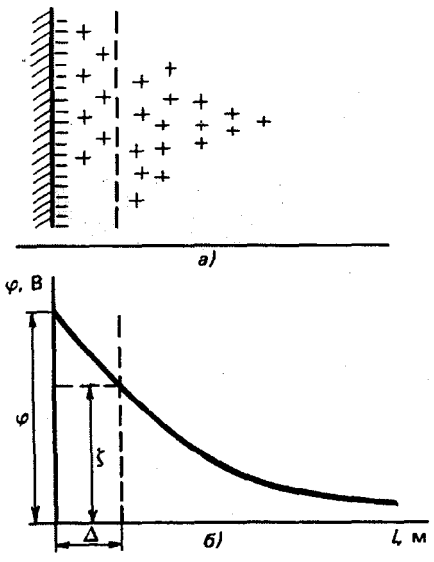



Рис. 12.10. Двойной электрический слой:
*а* — распределение зарядов; *б* — падение электрокинетического потенциала

Потенциалопределяющие ионы создают на дисперсной фазе электрический заряд. Противоположный по знаку заряд сосредоточен в дисперсионной среде. Разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой — электротермодинамический потенциал φ определяется свойствами данной дисперсной си-

стемы. По мере удаления от межфазной границы его значение уменьшается (рис. 12.10, *б*).

Как известно из гидродинамики, движение твердой и жидкой фаз относительно друг друга происходит не на границе раздела фаз, а на некотором расстоянии от границы. Поверхность, по которой происходит перемещение, называется *поверхностью скольжения.*

Скачок потенциала на поверхности скольжения тесно связан с электрокинетическими явлениями и называется *электрокинетическим потенциалом* или *ς-потенциалом* (дзета-потенциалом). Электрокинетический потенциал — часть электротермодинамического. Его значение определяется толщиной диффузного слоя. При сжатии диффузного слоя, например, вследствие увеличения концентрации электролитов в дисперсионной среде, часть противоионов переходит за поверхность скольжения в адсорбционный слой. Электротермодинамический потенциал φ при этом не изменяется, а ς-потенциал уменьшается по абсолютному значению. При наличии многозарядных противоионов с ростом концентрации электролита дзета-потенциал не только уменьшается, но может изменить знак и происходит перезарядка коллоидных частиц.

Электрокинетический потенциал зависит от температуры. С одной стороны, с повышением температуры толщина диффузионного слоя возрастает и это должно привести к увеличению электрокинетического потенциала. С другой стороны, с ростом температуры адсорбция уменьшается вследствие десорбции потенциалопределяющих ионов. Этот процесс приводит к уменьшению электротермодинамического потенциала φ и, следовательно, его составляющей части — электрокинетического потенциала ς.

**Строение мицелл**. Согласно современным представлениям коллоидные частицы представляют собой образования со сложной структурой — *мицеллы* (от лат. micella — крошка, крупинка). Мицелла (рис. 12.11) состоит из электронейтрального агрегата и ионогенной части. Масса коллоидной частицы сосредоточена главным образом в агрегате, который состоит из сотен атомов и молекул.

**Пример.** Средняя молярная масса мицеллы гидрозоля железа (III) гидроксида равна 56 500 г/моль, а гидрозоля кремниевой кислоты — 49 000 г/моль. Следовательно, в первом случае в частицу входит 530 атомов Fe, во втором — 630 атомов Si.

Агрегат может иметь как аморфное, так и кристаллическое строение. Ионогенная часть мицеллы делится на адсорбционный и диффузный слои.

Агрегат в результате избирательной адсорбции ионов или ионизации поверхностных молекул приобретает заряд. Ионы, определяющие заряд агрегата, называют *потенциалопределяющими.* Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют *ядро.* С заряженной поверхностью ядра устойчиво связано некоторое

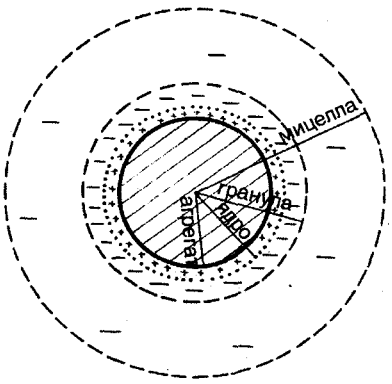



Рис. 12.11. Строение мицеллы

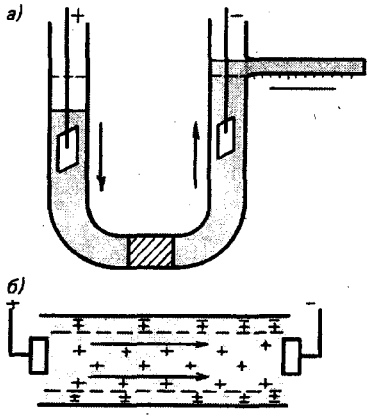


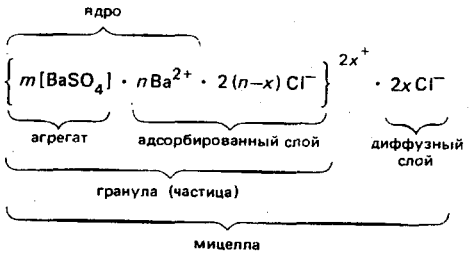

Рис. 12.12. Прибор Кольрауша для электрофореза: *а* — схема прибора; *б* — схема движения частицы и ионов диффузного слоя

число ионов противоположного знака — *противоионов*. Потенциалопределяющие ионы и связанные противоионы образуют *адсорбционный слой*. Агрегат вместе с адсорбционным слоем называют *гранулой* (частицей). Заряд грануля равен сумме зарядов прочно связанных противо- и потенциалопределяющих ионов.

Рассмотрим строение мицелл гидрозоля бария сульфата, который получается в результате реакции между растворами бария хлорида и натрия сульфата (химическая конденсация):

$$BaCl_2\ (р) + Na_2SO_4\ (р) \rightarrow BaSO_4\ (т) + 2NaCl\ (р)$$

Пусть в избытке взят барий хлорид. Труднорастворимый барий сульфат образует кристаллический агрегат, состоящий из $m$ молекул $BaSO_4$. На поверхности агрегата адсорбируется $n$ ионов $Ba^{2+}$. С поверхностью ядра связано $2(n - x)$ хлорид-ионов $Cl^-$. Остальные противоионы $(2x)$ распределяются в диффузном слое:



Строение мицеллы золя бария сульфата, полученного при избытке натрия сульфата, записывается в виде

$$\{m[BaSO_4] \cdot nSO_4^{2-} \cdot 2(n-x)Na^+\}^{2x-} \cdot 2xNa^+$$

Из рассмотренных примеров видно, что знак заряда коллоидных частиц зависит от условий получения коллоидного раствора.

**Электрофорез и электроосмос**. Схема прибора для наблюдения электрофореза методом подвижной границы представлена на рис. 12.12, *а*.

**Электрофорезом называют перемещение частиц дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля.**

Скорость движения частиц дисперсной фазы в электрическом поле (скорость электрофореза) рассчитывают по уравнению Гельмгольца — Смолуховского:

$$u_{эф} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \Delta\varphi \varsigma}{k_\phi \pi \eta l}, \qquad (12.16)$$

где $u_{эф}$ — скорость электрофореза, м/с; $\varepsilon$ — относительная диэлектрическая проницаемость среды; $\varepsilon_0$ — электрическая постоянная, равная $8{,}9 \cdot 10^{-12}$ А·с/(В·м); $\Delta\varphi$ — разность потенциалов от внешнего источника тока, В; $\varsigma$ — электрокинетический потенциал, В; $k_\phi$ — коэффициент, значение которого зависит от формы коллоидной частицы; $\eta$ — вязкость дисперсионной среды, Н·с/м$^2$; $l$ — расстояние между электродами, м.

Механизм электрофореза становится понятным при рассмотрении схемы (рис. 12.12, *б*) движения частиц дисперсной фазы. Положительно заряженные гранулы под действием электрического поля перемещаются к катоду, а отрицательные противоионы диффузионного слоя — к аноду. Качественно электрофорез аналогичен электролизу. Различие количественное: под действием электрического поля в первом случае движутся частицы, во втором — ионы, и на электродах выделяются существенно разные массы вещества. Так, например, при электрофорезе золя мышьяка(III) сульфида на аноде выделяется 0,67 г $As_2S_3$, в то время как на катоде выделяется только $10^{-5}$ г водорода.

С помощью электрофореза можно определить знак заряда частиц дисперсной фазы и числовое значение электрокинетического потенциала.

**Электроосмосом называют перемещение дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием внешнего электрического поля.**

Схема прибора для осуществления электроосмоса представлена на рис. 12.13, *а*.

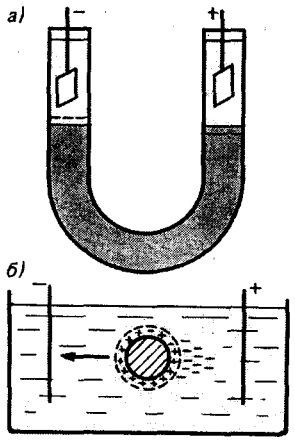



Рис. 12.13. Схема прибора для осуществления электроосмоса (*а*) и механизм перемещения дисперсионной среды (*б*)

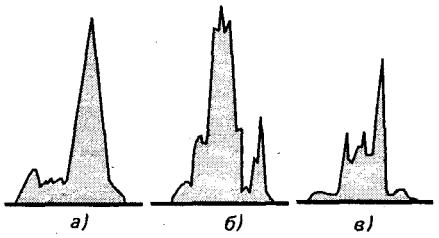



Рис. 12.14. Электрофореграмма белков: *а* — нормальная сыворотка; *б*, *в* — сыворотка крови при нефрозе

Скорость перемещения дисперсионной среды в электрическом поле (скорость электроосмоса) рассчитывают по уравнению

$$u_{эо} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi\varsigma s}{4\pi\eta l},$$

где $u_{эо}$ — скорость электроосмоса, $м^3/с$.

Механизм перемещения дисперсионной среды под действием электрического поля наглядно иллюстрируется схемой, представленной на рис. 12.13, *б*. Кварцевый капилляр, заполненный водой, помещен в электрическое поле. Под действием внешнего электрического поля положительно заряженные противоионы диффузионного слоя вместе с гидратной оболочкой перемещаются к катоду. В результате происходит перемещение слоя жидкости, заполняющей капилляр, к аноду.

С помощью электроосмоса можно определить числовое значение электрокинетического потенциала и знак заряда частиц дисперсной фазы.

Электрофорез и электроосмос находят широкое применение в медико-биологических исследованиях. Электрофорез используют в клинических исследованиях для диагностики многих заболеваний (рис. 12.14), для разделения аминокислот, нуклеиновых кислот, антибиотиков, ферментов, антител, форменных элементов крови, бактериальных клеток, для определения чистоты белковых препаратов.

## 12.6. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

**Виды устойчивости.** Коллоидные растворы — термодинамически неустойчивые системы. Причиной неустойчивости является

большая межфазная поверхность. Вследствие этого коллоидно-дисперсные системы обладают избыточным запасом поверхностной энергии Гиббса. Поэтому в коллоидных растворах самопроизвольно протекают процессы агрегации, приводящие к уменьшению поверхности, а следовательно, поверхностной энергии Гиббса.

Вместе с тем известны случаи, когда эти термодинамически неустойчивые системы, например гидрозоль золота, полученный М. Фарадеем свыше ста лет назад, сохраняли свои свойства без изменения. Однако многие коллоидные растворы разрушаются после их приготовления через несколько часов.

**Под устойчивостью дисперсных систем понимают способность их сохранять свое состояние и свойства неизмененными с течением времени.**

В 1925 г. известный физико-химик М.П. Песков (1880—1940) показал, что для понимания динамики дисперсных систем важно различать два вида устойчивости: *кинетическую* (седиментационную) и *агрегативную*.

**Кинетическая устойчивость характеризует способность частиц дисперсной фазы оставаться во взвешенном состоянии.**

При нарушении кинетической устойчивости происходит отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды. Кинетическая устойчивость определяется размерами кинетически активных частиц и, следовательно, степенью дисперсности. Если размер частиц дисперсной фазы менее 1 мкм, то такая дисперсная система обладает высокой кинетической устойчивостью.

Причиной устойчивости взвешенного состояния коллоидных частиц является то, что частицы находятся в интенсивном броуновском движении, так как из-за их малого размера сила тяжести соизмерима с энергией теплового движения.

**Агрегативная устойчивость дисперсной системы характеризует способность частиц дисперсной фазы противостоять их агрегации.**

При нарушении этого вида устойчивости (рис. 12.15) частицы дисперсной фазы объединяются в агрегаты, состоящие из первичных частиц, отделенных друг от друга ионными и сольватными оболочками. Следует иметь в виду, что при нарушении агрегативной устойчивости степень дисперсности, определяемая по формуле (12.2) как отношение общей поверхности частиц дисперсной фазы к их суммарному объему (удельная поверхность), остается практически неизменной. В то же время степень дисперсности, определяемая по формуле (12.1) как величина, равная обратному среднему диаметру кинетически активных частиц дисперсной фазы, уменьшается.

В 1968 г. физико-химик В.П. Мишин (1906—1983) предложил различать еще один вид устойчивости дисперсных систем — конденсационную (см. рис. 12.15).

**Конденсационная устойчивость характеризует способность дисперсных систем сохранять неизменной с течением времени удельную поверхность.**

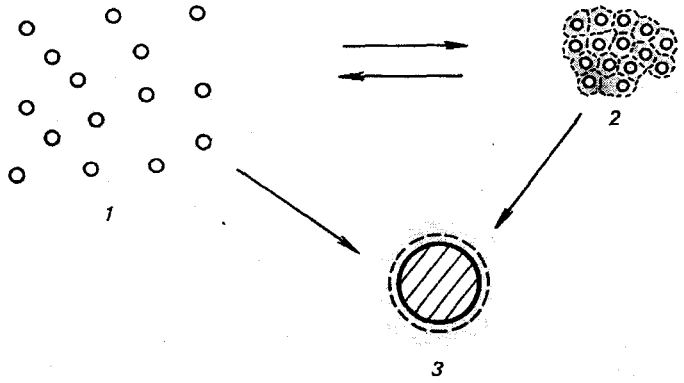



Рис. 12.15. Виды устойчивости дисперсных систем:
*1* — исходные малые частицы; *2* — агрегат частиц с сольватными оболочками; *3* — крупная частица

В соответствии со 2-м началом термодинамики лиофобные коллоидно-дисперсные системы агрегативно и конденсационно неустойчивы. Необходимо отметить, что кинетическая устойчивость дисперсной системы находится в простой зависимости от ее агрегативной и конденсационной устойчивости — она уменьшается с уменьшением последних.

Почему же коллоидные растворы, являясь термодинамически неустойчивыми системами, обладают способностью сохранять в течение определенного времени, иногда длительного, свое состояние и свойства неизменными?

Для понимания этой способности коллоидно-дисперсных систем необходимо рассмотреть баланс сил, действующих на коллоидную частицу. С одной стороны, на коллоидную частицу действуют силы молекулярного притяжения, приводящие к агрегации частиц. Эти силы действуют на расстояниях, соизмеримых с размерами коллоидных частиц. С другой стороны, перекрытие диффузных слоев при сближении коллоидных частиц в результате броуновского движения вызывает перераспределение зарядов. Между коллоидными частицами начинают действовать силы электростатического отталкивания. Очевидно, что расстояние, на котором проявляется электростатическое отталкивание, зависит от толщины диффузного слоя.

При большой толщине диффузных слоев (рис. 12.16, *а*) их перекрытие и электростатическое отталкивание проявляются на расстояниях, при которых молекулярное притяжение слабое, и коллоидные частицы не агрегируют. При малых толщинах диффузных слоев (рис. 12.16, *б*) частицы сближаются до расстояний, на которых молекулярное притяжение сильное, и наблюдается агрегация.

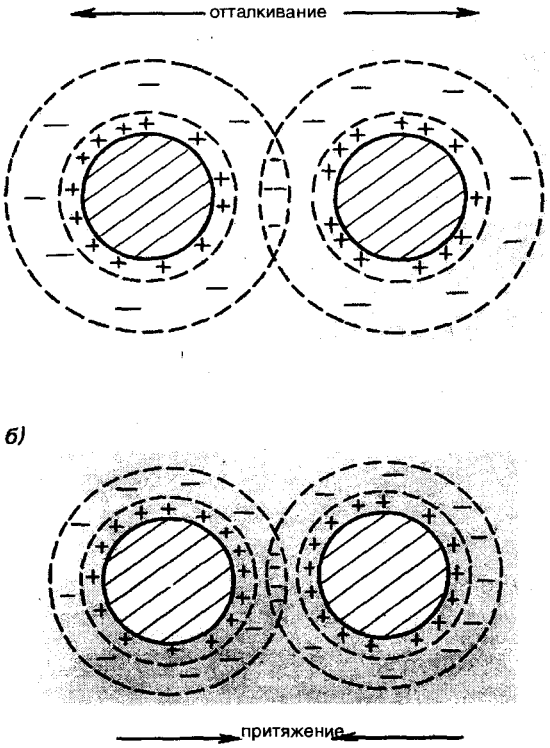



Рис. 12.16. Механизм устойчивости коллоидных растворов

**Коагуляция**. Одним из следствий агрегации коллоидных частиц является коагуляция.

**Коагуляцией (от лат. coagulatio — свертывание, сгущение) называется потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости.**

Коагуляция коллоидных растворов может быть вызвана воздействием различных факторов: концентрированием дисперсной фазы, диализом, механическим воздействием, изменением температуры, различными видами излучений, добавлением электролитов.

При коагуляции коллоидных растворов происходит изменение размеров и числа кинетически активных частиц. Поэтому о коагуляции можно судить по изменению тех свойств, которые зависят от размеров и числа частиц дисперсной фазы.

Процесс коагуляции можно разделить на две стадии: скрытую и явную.

*Скрытой коагуляцией* называется стадия агрегации, при которой не наблюдается каких-либо внешних изменений золя.

О скрытой стадии судят по изменению таких свойств, как осмотическое давление, скорость диффузии, интенсивность броуновского движения, интенсивность светорассеяния, скорость электрофореза.

*Явной коагуляцией* называется такой процесс агрегации коллоидных частиц, который можно обнаружить невооруженным глазом. О явной коагуляции судят по изменению цвета, помутнению коллоидного раствора, выпадению осадка. Необходимо отметить, что начавшийся процесс агрегации коллоидных частиц золя, как правило, переходит в явную коагуляцию.

Наибольшее теоретическое и практическое значение имеет разрушение золя при добавлении электролита. Процесс начинается только после достижения некоторого определенного значения концентрации электролита.

**Минимальная концентрация электролита, по достижении которой начинается коагуляция, называется порогом коагуляции** $c_п$.

Величина, обратная порогу коагуляции $c_п$, называется *коагулирующей способностью*:

$$V_{кс} = 1/c_п.$$

Коагуляция золей электролитами подчиняется *правилу Шульце — Гарди*: коагулирующая способность электролита возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона, а коагулирующим действием обладает противоион — тот ион, который заряжен противоположно грануле.

В настоящее время установлены отклонения от правила Шульце — Гарди. На порог коагуляции кроме заряда оказывают влияние радиус коагулирующего иона и природа иона, сопутствующего коагулирующему.

При добавлении к коллоидным растворам электролитов с многозарядными ионами наблюдается *чередование зон коагуляции*. Это явление сводится к тому, что при постепенном увеличении концентрации электролита вначале происходит явная коагуляция, а затем частицы полученного осадка снова переходят в золь. Этот переход объясняется перезарядкой частиц в результате адсорбции коагулирующих противоинов.

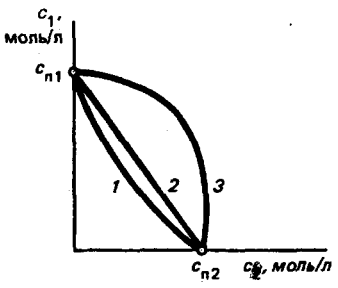



Рис. 12.17. Зависимость порога коагуляции от состава смеси электролитов:
*1* — антагонизм; *2* — аддитивность; *3* — синергизм

При коагуляции золей смесями электролитов наблюдают различные закономерности коагуляции (рис. 12.17): 1) вычитание коагулирующего действия (антагонизм), например $CaCl_2$ и NaCl; 2) суммирование коагулирующего действия (аддитивность), например KCl и NaCl; 3) усиление коагулирующего действия (синергизм), например $CaCl_2$ и LiCl.

Если электролит в коллоидный раствор вводят не сразу, а небольшими порциями через определенные промежутки времени, наблюдается явление привыкания. *Привыканием* называется повышение устойчивости золя к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его поступления. Так, например, коагуляция золя мышьяка(III) сульфида с отрицательно заряженными частицами происходит, когда к 20 мл коллоидного раствора быстро добавляют 32 капли раствора бария хлорида. Если же каждый день добавлять только по четыре капли, то для коагуляции необходимо уже 56 капель того же раствора.

При смешении двух коллоидных растворов с разноименно заряженными частицами нередко происходит образование осадка, называемое *взаимной коагуляцией*. Разноименно заряженные коллоиды вызывают коагуляцию друг друга только в том случае, когда суммарный заряд частиц одного золя нейтрализует суммарный заряд другого.

**Теория коагуляции**. В 1908 г. Г. Фрейндлих сформулировал основные положения *адсорбционной теории коагуляции*. Согласно этой теории коагулирующее действие электролита — следствие адсорбции ионов поверхностью агрегата. Поскольку коагулирующие ионы имеют заряд, противоположный потенциалопределяющим ионам, происходит нейтрализация заряда частиц, и устойчивость падает. В частности, при взаимодействии коагулирующих и потенциалопределяющих ионов может образоваться труднорастворимое соединение — происходит химическая коагуляция.

В настоящее время общепринята *физическая теория коагуляции* ДЛФО: Б. В. Дерягина и Л. Д. Ландау (1939) и Э. Фервея и Дж. Т. Овербека (1943). Согласно теории ДЛФО повышение концентрации электролита в дисперсионной среде приводит к уменьшению толщины диффузного слоя. При достижении пороговой концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается до таких размеров, на которых начинают действовать силы молекулярного притяжения. Вследствие этого происходит потеря агрегативной, а затем и кинетической устойчивости. Физическая теория коагуляции ДЛФО является первой количественной теорией. Она позволяет рассчитать порог коагуляции. Из этой теории вытекает как следствие правило Шульце — Гарди.

**Пептизация**. Термин «пептизация» введен в коллоидную химию Т. Грэмом на основании внешнего сходства этого процесса с переходом осажденных белков в раствор в результате их расщепления на низкомолекулярные осколки под действием песина.

**Пептизацией называют процесс перехода свежеполученного при коагуляции осадка в золь под действием веществ, называемых пептизаторами.**

Пептизация представляет собой процесс, обратный коагуляции, происходящий в результате дезагрегации частиц осадка до отдельных коллоидных частиц (рис. 12.18).

Пептизаторами могут быть как электролиты, так и неэлектролиты. Ионы и молекулы пептизаторов, адсорбируясь на коллоидных частицах осадка, образуют двойной электрический слой или сольватную оболочку вокруг частиц, что и приводит к преодолению сил молекулярного сцепления между ними.

Различают *адсорбционную* и *диссолюционную* пептизацию.

Примером адсорбционной пептизации может служить переход

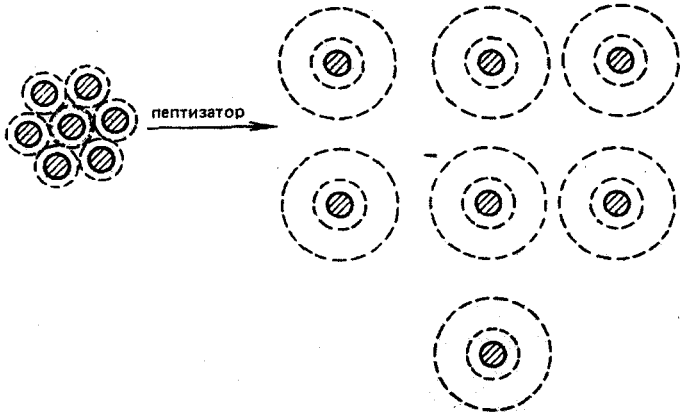



Рис. 12.18. Механизм пептизации

в золь свежеполученного и промытого водой осадка железа (III) гидроксида при добавлении к нему небольших количеств раствора железа(III) хлорида. При этом частицы осадка $Fe(OH)_3$ избирательно адсорбируют ионы $Fe^{3+}$, которые сообщают частицам положительный электрический заряд. Вследствие этого между частицами возникают силы электростатического отталкивания и они переходят во взвешенной состояние — золь. Строение мицеллобразующегося при этом золя можно представить следующим образом:

$$\{m[Fe(OH)_3] \cdot nFe^{3+} \cdot 3(n - x)Cl\}^{3x+} \cdot 3xCl^-$$

Пример диссолюционной пептизации — переход в золь осадка $Fe(OH)_3$ при добавлении небольших объемов раствора HCl, который сам не является пептизатором, но химически взаимодействует с поверхностью осадка с образованием собственно пептизатора FeOCl:

$$Fe(OH)_3 + HCl \rightleftarrows FeOCl + 2H_2O$$

Строение мицеллобразующегося при этом золя может быть представлено следующим образом:

$$\{mFe(OH)_3 \cdot nFeO^+(n - x)Cl^-\}^{x+} xCl^-$$

Длительное хранение уменьшает способность осадка к пептизации вследствие срастания частиц осадка в результате рекристаллизации, происходит *старение осадка*.

Способность осадка к пептизации при постоянном количестве пептизатора, как показал Во. Оствальд, с ростом массы осадка вначале возрастает, а затем уменьшается.

Известны случаи перехода в золь отфильтрованного осадка при промывании фильтрата водой. В результате промывания из осадка удаляется избыток коагу-

лирующего электролита, вследствие чего возрастает толщина диффузного слоя и частицы осадка переходят в золь.

Пептизация играет существенную роль в моющем действии мыл и детергентов, в повышенной растворяющей способности сыворотки крови по отношению к ряду плохо растворимых в воде веществ, в диспергировании свежеобразованных тромбов под действием пептизаторов — антикоагулянтов.

**Коллоидная защита**. Нередко наблюдают повышение устойчивости лиофобных золей к коагулирующему действию электролитов при добавлении некоторых веществ. Такие вещества называют защитными, а их стабилизирующее действие на дисперсные системы — *коллоидной защитой.*

Защитными свойствами обладают высокомолекулярные соединения, как например, белковые вещества (желатин, альбумины, казеин), полисахариды (крахмал, декстрин), некоторые коллоидные ПАВ (мыла, сапонины).

Если, например, к гидрозолю железа (III) гидроксида добавить небольшое количество раствора желатина, то для коагуляции такого золя требуется значительно больше электролита, чем для коагуляции незащищенного золя. При выпаривании защищенных коллоидных растворов досуха часто получают осадки, способные снова переходить в золи при простом соприкосновении с дисперсионной средой.

Коллоидную защиту объясняют адсорбцией лиофильных веществ на поверхности частиц дисперсной системы. В результате поверхность частиц становится лиофильной и покрывается сольватной оболочкой (рис. 12.19). Образовавшиеся таким путем оболочки предотвращают агрегацию дисперсных частиц и сообщают лиофобным золям устойчивость, свойственную лиофильным системам.

*Для количественной характеристики* защитного действия используют «золотое» число, «рубиновое», «железное», «серебряное» и другие числа. Все эти числа имеют лишь относительное значение и характеризуют защитную способность веществ только по отношению к данному стандартному золю. Так, например, «золотое» число равно минимальной массе, выраженной в миллиграммах, сухого защитного вещества, предотвращающего от коагуляции 10 мл красного гидрозоля золота от коагуляции при добавлении к нему 1 мл 10 %-ного раствора натрия хлорида.

«Золотое» число спинно-мозговой жидкости используют для диагностических целей, так как его значения различны для нормальной спинно-мозговой жидкости и при различных патологиях (невросифилис, менингит).

Коллоидная защита широко используется при получении устойчивых лиофобных золей, применяемых в качестве лекарственных препаратов. Например, колларгол и протаргол содержат 70 и 8 % высокодисперсного металлического серебра, стабилизированного гидролизатами белков.

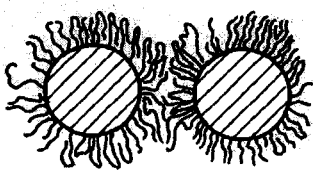


Рис. 12.19. Механизм коллоидной защиты

Коллоидная защита играет существенную роль в физиологических процессах. Содержание кальция карбоната и фосфата в крови значительно превышает их растворимость в воде. Отложению этих солей препятствуют защитные вещества крови, которые не позволяют коллоидным частицам нерастворимых солей объединяться в крупные агрегаты и осаждаться. Образование желчных и мочевых камней в организме связано с уменьшением при патологических состояниях защитного действия веществ типа холатов, урохрома, муцина и других по отношению к билирубину, холестерину и уратам. Поэтому изучение коллоидной защиты имеет большое значение для понимания процессов нормального роста костной ткани, патологических отложений при атеросклерозе, подагре, образовании почечных и желчных камней.

## 12.7. Аэрозоли

**Аэрозолями (от греч. aer — воздух и лат. solutio — раствор) называют дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой.**

В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы различают: туманы — аэрозоли с жидкой дисперсной фазой; дымы, пыли — аэрозоли с твердой дисперсной фазой; смоги (от англ. smoke — дым, fog — туман) — аэрозоли со смешанной дисперсной фазой.

Размеры частиц дисперсной фазы аэрозолей в соответствии с классификацией дисперсных систем колеблются в пределах от $10^{-7}$ до $10^{-9}$ м. Но очень часто к аэрозолям относят и более грубодисперсные системы с размерами частиц от $10^{-4}$ до $10^{-6}$ м, которые более правильно следовало бы называть аэроэмульсиями и аэросуспензиями.

Как и другие дисперсные системы, аэрозоли получают двумя методами: конденсационными и диспергационными (см. раздел 12.1).

**Конденсационный метод**. Дисперсную фазу получают из парообразной путем физического процесса конденсации молекул до частиц коллоидного размера. Например, пар высокой концентрации охлаждается при разбавлении его холодным газом или при быстром расширении. Некоторые аэрозоли могут быть получены в результате химических реакций:

$$HCl\ (г) + NH_3\ (г) \rightleftharpoons NH_4Cl\ (т)$$
$$H_2O\ (г) + SO_3\ (г) \rightleftharpoons H_2SO_4\ (ж)$$

Очень часто конденсационным методом получают аэрозоли в результате реакций горения (например, используемые в медицине «курительные сборы»).

**Диспергационные методы**. Частицы коллоидных размеров полунают измельчением более крупных агрегатов. Очень часто образование аэрозолей в результате диспергирования нежела-

тельно: угольная пыль в забоях, мучная пыль на мельницах, сахарная пыль.

Аэрозоли обладают способностью рассеивать свет (см. раздел 12.3). В них наблюдается конус Фарадея — Тиндаля. Из-за большей разницы в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды интенсивность светорассеяния у аэрозолей больше, чем у лиозолей. Этот факт используют для образования маскировочных дымовых завес.

Молекулярно-кинетические свойства аэрозолей подчиняются тем же закономерностям, что и лиозолей (см. раздел 12.2). Из-за малой вязкости и плотности газовой дисперсионной среды интенсивность броуновского движения, скорость диффузии и седиментации значительно больше, чем в лиозолях.

У частиц дисперсной фазы аэрозолей отсутствует двойной электрический слой. Однако частицы дисперсной фазы очень часто несут электрический заряд. Заряд возникает в результате трения или вследствие адсорбции ионов газа. Необходимо отметить, что очень часто частицы аэрозоля (мелкие и крупные) несут заряд противоположного знака. Разделение частиц по размерам в больших объемах аэрозолей по высоте может привести к возникновению электрического поля большой напряженности. Таким образом, в облаках возникает электрический разряд — молния.

Аэрозоли — кинетически и агрегативно неустойчивые системы, так как на границе раздела фаз отсутствует двойной электрический слой. Поэтому аэрозоли коагулируют с большей скоростью, чем лиозоли.

Аэрозоли находят широкое применение в народном хозяйстве, быту и медицине. Их очень широко применяют в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями растений и сорняков. Аэрозоли AgI и $PbI_2$ используют для искусственного вызывания дождей и для борьбы с градообразованием. В виде аэрозолей сжигается жидкое и большая часть твердого топлива. Краски и лаки в форме аэрозолей широко используют для окрашивания различных поверхностей. В медицине аэрозоли применяют в ингаляционной терапии, для защиты поврежденных кожных покровов, дезинфекции.

Иногда образование аэрозолей крайне нежелательно. Опасные для здоровья людей аэрозоли образуются в литейном, керамическом производствах, при добыче и переработке различных полезных ископаемых (руды, угля, асбеста и др.). Аэрозоли, содержащие частицы угля, вызывают *заболевание легких* — антракоз, кремния (IV) оксида — силикоз, асбеста — асбестоз. Аллергические заболевания вызываются аэрозолями, образованными цветочной пыльцой растений, пылью, образующейся при переработке хлопка, льна, конопли и т. д. Взвеси бактерий, плесеней и вирусов — микробиологические или бактериальные аэрозоли являются одним из путей передачи инфекционных болезней: туберкулеза *легких*, *гриппа*, острых респираторных заболеваний и т. д. Вредное воздействие на человеческий *организм оказывают аэрозоли*, образующиеся при сгорании топлива, дисперсная фаза которых состоит из сажи, смол, золы, канцерогенных углеводородов и др. Особенно опасны для здоровья смоги. Так, в 1952 г. смог, образовавшийся в Лондоне, содержащий несколько сот тонн дыма и $SO_2$, привел к гибели 4 тыс.

человек. Большую опасность для здоровья людей представляют аэрозоли, содержащие в качестве дисперсной фазы радиоактивные вещества.

Промышленные аэрозоли оказывают отрицательное воздействие на растительность и животный мир. Так, например, в Германии из атмосферы в виде пыли выпадает около 800 кг на гектар небезопасных химических соединений. При сжигании угля в атмосферу поступает ртути в 8700 раз, мышьяка в 125, урана в 60, кадмия в 40, бериллия и циркония в 10, олова и ванадия в 4 раза больше, чем может вовлекаться в естественный биологический круговорот на Земле за тот же период.

Поэтому борьба с запыленностью и загрязненностью атмосферы приобретает все большее значение. Очистка воздуха от аэрозолей достигается введением безотходных технологий — улавливанием частиц дисперсной фазы с использованием фильтров, циклонов (центробежных пылеуловителей), электрического поля высокого напряжения.

## 12.8. Суспензии

**Суспензиями (от лат. suspensio — подвешивание) называют микрогетерогенные системы с жидкой дисперсионной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых частиц.**

Размеры частиц дисперсной фазы суспензий находятся в пределах от $10^{-4}$ до $10^{-6}$ м.

Суспензии получают *конденсационным* и *диспергационным* методами.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают разбавленные и концентрированные суспензии — *пасты*.

Разбавленные суспензии мутны как в проходящем, так и рассеянном свете. Наличие конуса Фарадея — Тиндаля обусловлено неупорядоченным отражением лучей света от поверхности частиц дисперсной фазы. Из-за больших размеров частиц дисперсной фазы броуновское движение, диффузия и осмотическое давление у суспензий практически отсутствуют. На границе раздела фаз возможно образование двойного электрического слоя (см. раздел 12.5).

Суспензии — кинетически неустойчивые системы: частицы дисперсной фазы оседают под действием собственной силы тяжести. Скорость оседания зависит от размеров частиц, разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды, вязкости и температуры (см. уравнение 12.12.)

Агрегативная неустойчивость суспензий, как и золей, связана с большим запасом поверхностной энергии Гиббса. Для повышения агрегативной устойчивости суспензий используют стабилизаторы — ПАВ. Схема стабилизирующего действия ПАВ представлена на рис. 12.20. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц дисперсной фазы, образуют тонкую структурированную пленку, обладающую механи-

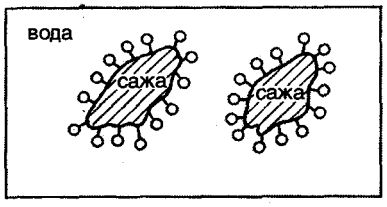



Рис. 12.20. Стабилизация частиц суспензии

ческой прочностью, повышающую смачивание дисперсионной средой и предотвращающую вследствие этого агрегацию. Кинетическую устойчивость суспензий повышают увеличением вязкости и плотности дисперсионной среды.

Суспензии широко используют в народном хозяйстве и медицине. Суспензии цемента, глины, песка применяют в производстве строительных материалов (кирпича, бетона), керамических изделий. Суспензии ядохимикатов, пестицидов, минеральных удобрений применяют в сельском хозяйстве. Многие лекарственные вещества используют в медицине в виде суспензий.

## 12.9. Эмульсии

**Эмульсиями (от лат. emulgeo — выдаиваю) называют микрогетерогенные системы, у которых дисперсная фаза и дисперсионная среда представляют собой несмешивающиеся жидкости.**

Размеры частиц дисперсной фазы — капелек жидкости — находятся в пределах от $10^{-4}$ до $10^{-6}$ м.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы ($w_д$) различают эмульсии: разбавленные ($w_д < 1\ \%$), концентрированные ($w_д < 74\ \%$) и высококонцентрированные ($w_д > 74\ \%$).

В зависимости от природы дисперсной фазы и дисперсионной среды различают: а) эмульсии неполярной жидкости (ДФ) в полярной (ДС) — *прямые эмульсии*, называемые *эмульсиями первого рода* или эмульсиями типа масло/вода (М/В); б) эмульсии полярной жидкости (ДФ) и неполярной (ДС) — *обратные эмульсии*, называемые *эмульсиями второго рода* или эмульсиями типа вода/масло (В/М). Здесь ДФ и ДС — дисперсная фаза и дисперсионная среда соответственно, «вода» — любая полярная жидкость, «масло» — неполярная.

Тип эмульсии можно установить: 1) измерением электрической проводимости; 2) смешением с избытком полярной или неполярной жидкости; 3) окрашиванием водорастворимыми или маслорастворимыми красителями; 4) по смачиванию — растеканию капли эмульсии на гидрофобной или гидрофильной поверхности.

Эмульсии, как и другие дисперсные системы, можно получить методами конденсации и диспергирования. Обычно эмульсии получают механическим диспергированием (эмульгированием) одной жидкости в другой.

Эмульсии как грубые дисперсии — кинетически и агрегативно неустойчивые системы. При столкновении капель дисперсной фазы происходит их слияние (коалесценция). В результате коалесценции эмульсия расслаивается на две непрерывные жидкие фазы.

Для повышения устойчивости эмульсий используют стабилизаторы — эмульгаторы. Это ПАВ, которые в результате адсорбции на границе раздела фаз снижают величину межфазного натяжения и образуют механически прочную адсорбционную

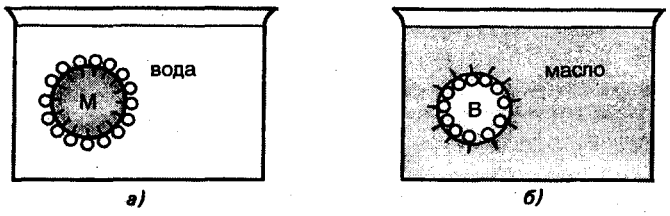



Рис. 12.21. Стабилизация частиц эмульсий:
*а* — прямая эмульсия М/В; *б* — обратная эмульсия В/М

пленку. Если эмульгатор — ионогенное ПАВ, то он сообщает капелькам дисперсной фазы электрический заряд одинакового знака, и капельки отталкиваются.

Тип образующейся эмульсии зависит от свойств эмульгатора. Дисперсионной средой всегда оказывается та жидкость, которая лучше растворяет или смачивает эмульгатор. Схема стабилизации эмульсий показана на рис. 12.21. В качестве эмульгаторов используют соли высших жирных кислот, сложные эфиры высших жирных кислот и многоатомных спиртов, длинноцепочечные амины. Возможно использование в качестве эмульгаторов тонкоизмельченных нерастворимых порошков глины, гипса, сажи, оксидов и сульфидов некоторых металлов. Гидрофильные порошки стабилизируют прямые эмульсии М/В, гидрофобные стабилизируют обратные эмульсии В/М (рис. 12.22).

Об устойчивости эмульсии можно судить по времени расслаивания на две непрерывные фазы.

При определенных условиях в эмульсиях протекает характерное явление, называемое *обращением фаз*. Сущность этого явления заключается в изменении типа эмульгатора. Например, если к эмульсии М/В, стабилизированной натрием олеатом, добавить при интенсивном перемешивании раствор кальция хлорида, то образуется эмульсия типа В/М. Это происходит потому, что в результате реакции

$$2C_{17}H_{33}COONa + CaCl_2 \rightleftarrows (C_{17}H_{33}COO)_2Ca + 2NaCl$$

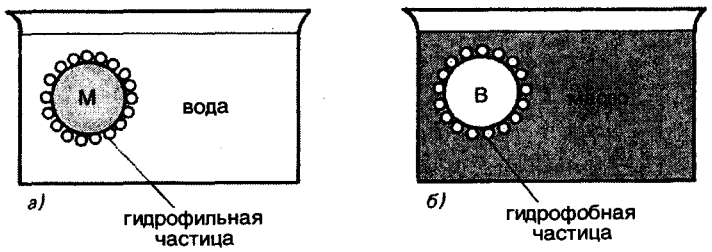



Рис. 12.22. Стабилизация эмульсии твердыми эмульгаторами:
*а* — прямая эмульсия М/В; *б* — обратная эмульсия В/М

образуется новое ПАВ (кальция олеат), которое лучше растворяется в неполярной жидкости.

Эмульсии широко встречаются в природе. Эмульсиями являются молоко, сливки, сметана, сливочное масло, яичный желток, млечный сок растений, сырая нефть.

Эмульсии широко используют в различных отраслях народного хозяйства: парфюмерной промышленности (кремы, лосьоны), пищевой промышленности (маргарин, майонез), сельском хозяйстве — многие средства борьбы с вредителями и сорняками являются эмульсиями.

Эмульсии, содержащие лекарственные вещества, широко применяют в медицине: I рода (М/В) для внутреннего применения, II рода (В/М) для наружного.

Известно, что растительные и животные жиры лучше усваиваются организмом в эмульгированном виде (молоко). В качестве эмульгаторов в этом случае выступают производные холевой и дезоксихолевой кислоты.

Иногда возникает потребность разрушить образовавшуюся эмульсию. Разрушение эмульсий называют *деэмульгированием*. Деэмульгирование проводят повышением и понижением температуры, воздействием электрического поля, центрифугированием, добавлением электролитов и особых веществ деэмульгаторов. Деэмульгаторы представляют собой ПАВ с большей поверхностной активностью, чем эмульгаторы, но не обладающие способностью образовывать механически прочный адсорбционный слой.

## 12.10. Коллоидные ПАВ

**Коллоидными ПАВ называют вещества, которые с одним и тем же растворителем в зависимости от условий образуют истинный и коллоидный раствор.**

Для таких систем характерно существование динамического равновесия:

$$\text{Истинный раствор} \rightleftarrows \text{Коллоидный раствор}$$

Как было уже сказано, молекулы ПАВ дифильны. Они состоят из неполярных и полярных группировок. У неполярных радикалов, например углеводородных цепей, отсутствует сродство к полярному растворителю — воде, у полярных групп оно достаточно велико. Между неполярными группами существует гидрофобное (ван-дер-ваальсово) взаимодействие. При длине цепи приблизительно в 10—22 углеродных атома за счет гидрофобных взаимодействий углеводородных радикалов и сильного взаимодействия полярных групп с водой происходит ассоциация молекул ПАВ и образуются мицеллы. Схема образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ представлена на рис. 12.23.

Процесс образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ термодинамически выгоден. Контакты между одинаковыми неполярными группами приводят к уменьшению энергии Гиббса приблизительно на 2 кДж/моль по сравнению с контактами полярных и неполярных групп. Ядро образовавшихся мицелл составляют неполярные радикалы, а внешнюю обкладку — полярные группы, что обеспечивает наименьший контакт гидрофобных групп с водой.

**Минимальная концентрация коллоидного ПАВ, начиная с которой в его растворе происходит образование мицелл, получила название критической концентрации мицеллообразования (ККМ).**

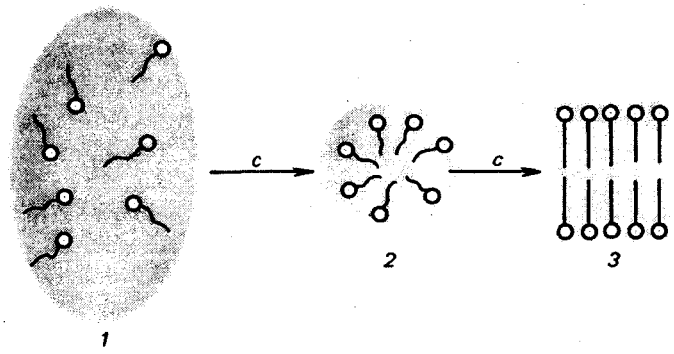



Рис. 12.23. Образование мицеллы коллоидного ПАВ:
*1* — низкая концентрация *c*; *2* — средняя концентрация *c*; *3* — высокая концентрация *c*

Форма образующихся мицелл зависит от концентрации *c* раствора (рис. 12.23). При небольших концентрациях коллоидного ПАВ образуются сферические мицеллы. Повышение концентрации раствора коллоидного ПАВ приводит сначала к росту их числа, а затем и к изменению формы. При более высоких концентрациях вместо сферических мицелл образуются цилиндрические и пластинчатые.

Значение ККМ зависит от различных факторов: 1) природы коллоидного ПАВ, температуры и присутствия примесей посторонних веществ, особенно электролитов. Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала молекулы коллоидного ПАВ значение ККМ уменьшается. Понижение температуры также способствует уменьшению ККМ. Присутствие электролитов в растворе не оказывает существенного влияния на ККМ неионогенного коллоидного ПАВ. Для растворов ионогенных коллоидных ПАВ добавление электролитов приводит к уменьшению ККМ.

ККМ можно определить по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности по изменениям осмотического давления, поверхностного натяжения электрической проводимости, оптических характеристик.

Так как при переходе истинный раствор $\rightleftarrows$ коллоидный раствор изменяется размер кинетически активных частиц (ионы, молекулы, мицеллы) и их число, то на графике свойство — концентрация появляется точка излома, отвечающая ККМ (рис. 12.24).

Одним из важнейших свойств растворов коллоидных ПАВ, из-за которого они находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства и в медицине, является солюбилизация:

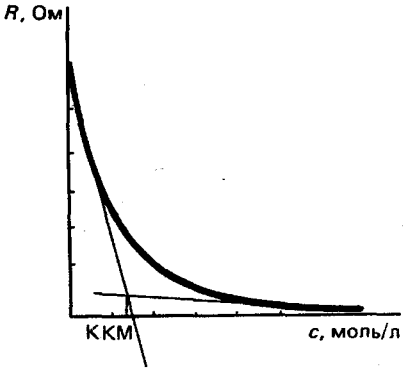



Рис. 12.24. Определение критической концентрации мицеллообразования (ККМ)

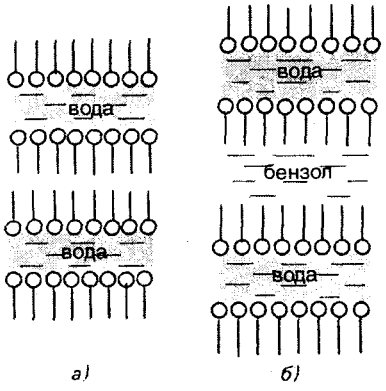



Рис. 12.25. Схема солюбилизации

**солюбилизацией называется самопроизвольный переход нерастворимых или малорастворимых низкомолекулярных соединений в водную фазу в присутствии коллоидных ПАВ.**

Механизм солюбилизации заключается в растворении неполярных веществ в гидрофобном ядре мицелл. Например, при введении в раствор ПАВ (рис. 12.25, *а*) бензола это неполярное вещество растворяется в гидрофобном слое ПАВ (рис. 12.25, *б*).

Количество солюбилизированного вещества зависит от концентрации коллоидного ПАВ.

Явление солюбилизации широко используют в различных отраслях народного хозяйства: в пищевой промышленности, в фармацевтической для получения жидких форм лекарственных веществ.

В системе вода — фосфолипид при встряхивании, перемешивании образуются сферические мицеллы — *липосомы* (рис. 12.26). Молекулы фосфолипидов образуют в *липосомах* бислойную мембрану, в которой полярные группы обращены к воде, а неполярные — друг к другу. Липосомы можно рассматривать как модель биологических мембран. С их помощью можно изучать проницаемость мембран и влияние на нее разного рода факторов для различных соединений.

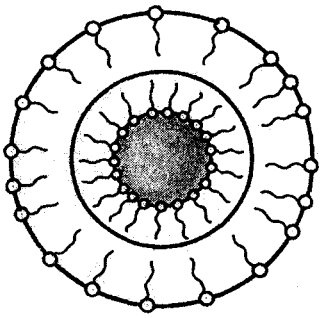


Рис. 12.26. Строение липосомы

Липосомы широко используют для направленной доставки лекарственных веществ к тем или иным органам или зонам поражения. Например, противоопухолевых пре-

паратов для лечения опухолей, инсулина для лечения диабета, хелатных агентов для лечения отравлений тяжелыми металлами. С помощью липосом можно транспортировать лекарственные вещества внутрь клеток. Липосомальные мембраны используют в иммунологических исследованиях при изучении взаимодействия между антителами и антигенами.

### ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

1. Как классифицируют дисперсные системы по степени дисперсности? По агрегатному состоянию фаз?
2. Какие существуют методы получения коллоидно-дисперсных систем? Чем они отличаются друг от друга?
3. В чем заключаются особенности молекулярно-кинетических и оптических свойств коллоидно-дисперсных систем? Что их отличает от истинных растворов и грубодисперсных систем?
4. Покажите взаимосвязь электрокинетических свойств коллоидно-дисперсных систем.
5. Приведите строение мицелл золя серебра иодида, полученного при избытке калия иодида; при избытке серебра нитрата.
6. В чем заключается причина термодинамической устойчивости золей?
7. Какой вид устойчивости нарушается в коллоидно-дисперсных системах? В грубодисперсных системах?
8. В чем заключается сущность коагуляции? Каким образом можно объяснить это явление?
9. Какие существуют закономерности в электролитной коагуляции золей?
10. В чем заключается медико-биологическое значение таких явлений, как коагуляция, пептизация, коллоидная защита? Приведите конкретные примеры этих процессов в живых организмах.
11. Какое значение имеют аэрозоли для жизнедеятельности человека? В каких случаях образование аэрозолей нежелательно?
12. Кратко охарактеризуйте свойства эмульсий и суспензий. Покажите, чем они отличаются от коллоидно-дисперсных систем, в чем заключаются черты сходства?
13. В чем заключается медико-биологическое значение эмульсий?
14. Какие вещества называют коллоидными ПАВ?
15. Какое свойство коллоидных ПАВ характеризует величина ККМ, как ее можно определить?
16. В чем заключается сущность солюбилизации? Где применяют солюбилизацию?

# Глава 13

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ БИОПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ

**Проработав эту главу, вы должны научиться:**

**классифицировать различные высокомолекулярные соединения (ВМС) по типу мономерных звеньев, пространственной структуре, элементному составу;**

**оценивать свойства полимерных материалов на основе химической природы и конформационных характеристик макромолекул;**

**прогнозировать на основе 1-го и 2-го начала термодинамики набухание и растворение ВМС и влияние различных факторов на эти процессы;**

**применять уравнение Штаудингера для расчета молярной массы биополимеров по характеристической вязкости;**

**характеризовать коллигативные свойства растворов биополимеров и роль этих свойств в жизнедеятельности;**

**количественно прогнозировать эффект Доннана—Гиббса в различных биосистемах;**

**характеризовать устойчивость растворов биополимеров и влияние различных факторов на коагуляцию, коацервацию, пептизацию.**

## 13.1. Общие свойства

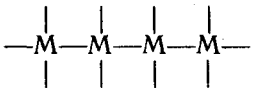
*Биополимеры* — природные высокомолекулярные соединения (ВМС), являющиеся структурной основой всех живых организмов. К биополимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды. Известны также смешанные биополимеры, например липопротеиды, гликопротеиды, липополисахариды. Настоящая глава посвящена рассмотрению физико-химических свойств высокомолекулярных соединений.

По числу атомов $\nu_a$, входящих в молекулу, все вещества подразделяют на низкомолекулярные соединения (НМС) и высокомолекулярные соединения (ВМС). Условно считают, что молекулы НМС содержат не более 1000 атомов ($\nu_a < 10^3$).

ВМС — это вещества, молекулы которых состоят из очень большого числа ($\nu_a > 10^3$) химически связанных атомов. Такие молекулы называют *макромолекулами*. Их молярные массы находятся в пределах $10^4 < M < 10^6$ г/моль.

**Классификация ВМС**. Существуют разные принципы классификации ВМС. ВМС можно разделить на два класса по типу мономерных звеньев.

*Полимеры* — ВМС, молекулы которых состоят из одинаковых групп атомов — мономерных звеньев (М). Мономерное звено — повторяющаяся структурная единица ВМС:



где М повторяется $n$ раз. Полимеры, как правило, получают с помощью реакции полимеризации. К этому классу относятся полибутадионы (каучук), полиэтилен, поливинилхлорид.

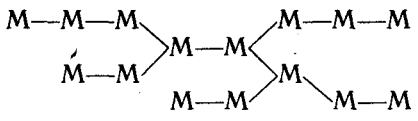
*Прочие* ВМС. Их получают по реакции поликонденсации. К этому классу ВМС относятся белки, полиамиды, полисахариды.

Часто понятия «ВМС» и «полимер» используют как синонимы.

По пространственной структуре полимеры подразделяют на следующие группы:

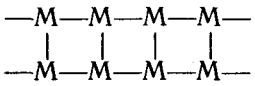
*Линейные полимеры* представляют собой химически не связанные одиночные цепи мономерных звеньев: —М—М—М—М—. К ним относятся натуральный каучук, желатин, целлюлоза.

*Разветвленные полимеры*:



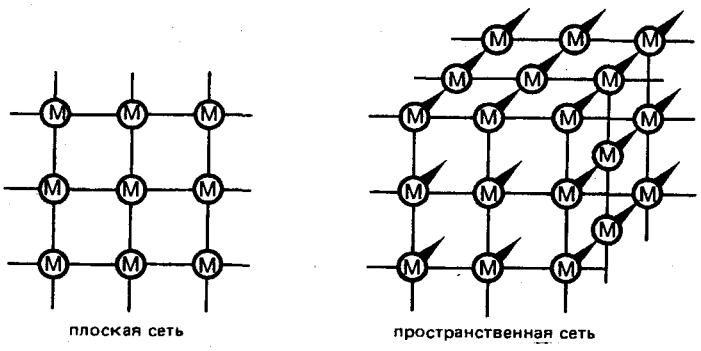
Разветвленную структуру имеет крахмал (гликоген).

*Лестничные полимеры*:



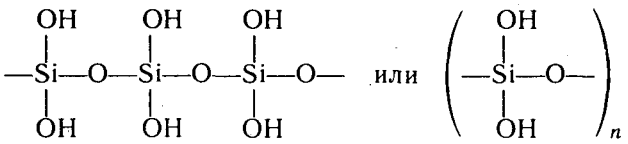
К ним относятся некоторые целлюлозные и искусственные волокна.

*Сетчатые (сшитые) полимеры* — это трехмерные полимеры, звенья которых образуют единую химически связанную пространственную сетку:




ВМС классифицируют по их принадлежности к неорганическим или органическим соединениям.

*Неорганические полимеры.* К ним относятся силикаты, в частности кремниевая кислота:

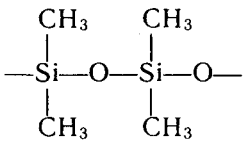


*Органические полимеры.* Например, полиэтилен

$$—CH_2—CH_2—CH_2— \quad \text{или} \quad CH_3—(CH_2)_n—CH_3$$

Кроме углерод-углеродных связей в органических полимерах углерод может образовывать связи с N, O и галогенами. К органическим полимерам относятся белки и целлюлоза.

*Элементоорганические полимеры* содержат кроме связей C—S, C—O, C—N, C—Г, химические связи C—Э (углерод — элемент). Например, в силоксанах имеется связь C—Si (углерод — кремний):



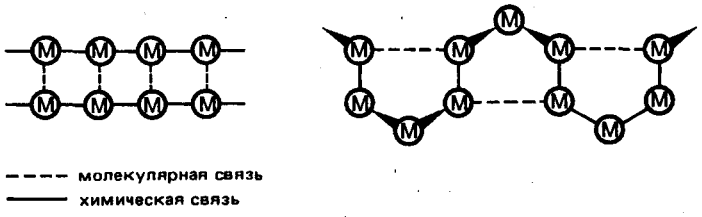
По элементам, входящим в главную полимерную цепь, различают также гомоцепные полимеры и гетероцепные полимеры. К гомоцепным относится полиэтилен $(—CH_2—CH_2)_n$, к гетероцепным — полиамиды $—NH—H—CO—(CH_2)_n—$. Полимеры, содержащие в одной макромолекуле несколько типов мономерных звеньев, называются *сополимерами*:

$$—M_1—M_2—M_3—M_1—$$

Чередование мономерных звеньев может происходить по-разному. В связи с этим различают *регулярные* и *нерегулярные сополимеры*. Целлюлоза представляет собой регулярный сополимер. Белки являются полимерами различных аминокислот, т. е. нерегулярными сополимерами.

**Химическое строение и пространственная форма макромолекул. Типы связей в полимерах.** Свойства полимерных материалов определяются химическими и молекулярными связями.

Химические связи между мономерными звеньями можно представить в виде —M—M—M—. Это прочные связи с энергией $E_c \simeq 400$ кДж/моль. Молекулярные связи возникают между полимерными цепями или разными участками одной цепи:

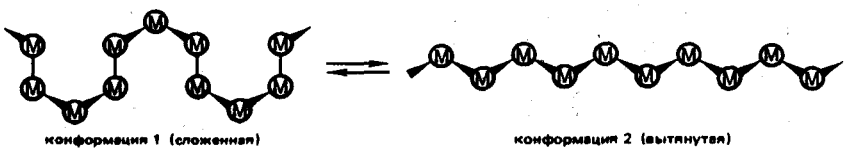



Энергия одной молекулярной связи $E_c \simeq 10$ кДж/моль. Это значение невелико: в 40 раз меньше энергии химической связи. Но таких связей много, и их влияние на свойства полимерных веществ не менее существенно, чем влияние химических связей. Например, при нагревании полимерного вещества осуществить его испарение невозможно. Действительно, при 400 К(127 °С) средняя кинетическая энергия теплового движения звена, равная $^3/_2\ RT$, составляет около 5 кДж/моль. Сообщение такой энергии одной мономерной единице не изменит состояния других таких же единиц.

Для молекул полимеров (макромолекул) важной характеристикой является *гибкость цепи* — способность макромолекул изменять пространственную форму путем перехода от одной конформации к другой.

**Конформации макромолекул ВМС — энергетически равноценные пространственные формы, возникающие при повороте мономерных звеньев полимерных цепей без разрыва химической связи.**

Например, молекула ВМС может переходить из сложенной в вытянутую конформацию (при растяжении):




Гибкость молекулы ВМС характеризуется энергетически вращательным барьером $E_{вр}$: чем больше $E_{вр}$, тем более жесткая молекула. При малых $E_{вр}$ — молекула гибкая. Если $E_{вр} \simeq 0$, то молекула ВМС представляет собой *свободно-сочлененную цепь* (рис. 13.1).

Вследствие теплового движения звеньев наиболее вероятной конформацией молекулы ВМС является *клубок*, или *глобула*. На рис. 13.2. представлен клубок ВМС. Линии химических связей напоминают путь частиц при броуновском движении.

Можно мысленно описать глобулу сферой радиуса $r_g$, значение которого можно рассчитать по формуле

$$r_g = L\sqrt{Z}, \qquad (13.1)$$

где $r_g$ — средний радиус клубка; $L$ — длина связи М—М, $Z$ — число звеньев в полимерной цепи (степень полимеризации).

Поскольку молекулярная масса прямо пропорциональна степени полимеризации, в общем случае для полимера с гибкими цепями

$$r_g = K\sqrt{M}, \qquad (13.2)$$

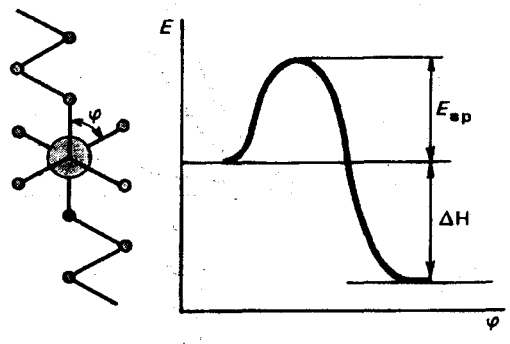



Рис. 13.1. Вращательный барьер при повороте мономерных звеньев полимерных молекул

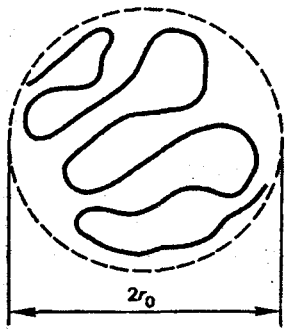



Рис. 13.2. Глобула ВМС: $r_0$ — раднус сферы, описывающей глобулу

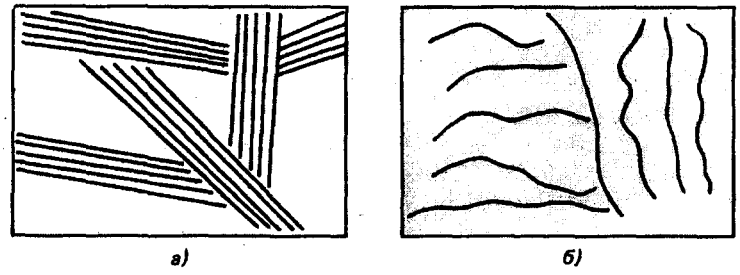



Рис. 13.3. Кристаллическое (*а*) и аморфное (*б*) состояния макромолекул ВМС

где $r_g$ — средний радиус клубка; $M$ — молярная масса; $K$ — коэффициент пропорциональности.

Отношение эффективного радиуса макромолекулы $r$, определенного экспериментально, к рассчитанному по формуле (13.2) значению $r_g$ характеризует жесткость полипептидной цепи. Для гибкой цепи натурального каучука это отношение равно 1,7, а для жестких цепей нитроцеллюлозы — 5,0.

ВМС могут находиться в аморфном и кристаллическом состоянии. В кристаллическом состоянии макромолекулы ВМС образуют единообразно сложенные надмолекулярные образования: стержни, пластинки, сферы. Внутри этих образований у макромолекул одинаковая конформация (рис. 13.3, *а*).

В аморфных полимерных веществах надмолекулярные образования представляют собой пространственные структуры из хаотически сложенных макромолекул в разных конформациях (рис. 13.3, *б*).

Около 70—80 % полимерных материалов получают в кристаллической форме. Широко используемые полистирол и полиметилметакрилат — аморфные ВМС. При определенных условиях они могут быть получены и в кристаллическом состоянии.

Структурные свойства полимеров могут изменяться при механических нагрузках. Механические испытания проводят на специально приготовленных образцах — лопаточках (рис. 13.4, *а*). При

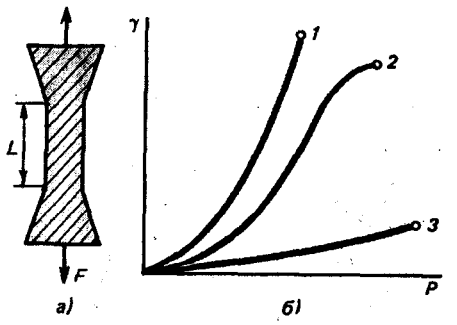



Рис. 13.4. Форма образца для механических испытаний полимерного материала (*а*) и зависимость относительной деформации от напряжения (*б*):
кривая *1* — высокая температура; кривая *2* — средняя температура; кривая *3* — низкая температура

воздействии силы $F$ на полимер (рис. 13.3, *а*) растяжение происходит преимущественно в середине «лопаточки». При этом если $\Delta L = L_0 - L$ — абсолютная деформация, то $\gamma = \Delta L/L$ — относительная деформация, или удлинение. Зависимость относительной деформации $\gamma$ от напряжения $P = F/S$ ($S$ — площадь поперечного сечения материала, на которую действует сила $F$) представлена на рис. 13.4, *б*.

Вид деформационных кривых зависит от температуры (рис. 13.4). Точки на кривых *1—3* означают, что при соответствующих напряжениях наблюдается разрыв. Кривая *2* соответствует деформации напряжения общего типа. Ее начальный линейный участок, как и кривая *3*, соответствует стеклообразному (упруго-твердому) состоянию. Здесь деформация пропорциональна напряжению. Резкое увеличение деформации на кривой *1* и *2* соответствует высокоэластическому (каучукообразному) состоянию. Конечный участок на кривой *2* соответствует вязкотекучему состоянию.

Соответствующие изменения на деформационных кривых отражают особенности изменений строения полимерных материалов при механических нагрузках (рис. 13.5). При малых растяжениях макромолекулы имеют свернутые конформации. При больших растяжениях молекулярные цепи вытянуты. Изменение энергии Гиббса при медленной деформации можно рассчитать по общей формуле

$$\Delta G_д = \Delta H_д - T\Delta S_д. \qquad (13.3)$$

Значение $\Delta G_д$ равно максимальной работе механических сил $W = F\Delta L$. Подставляя это значение $\Delta G_д$ в формулу (13.3),

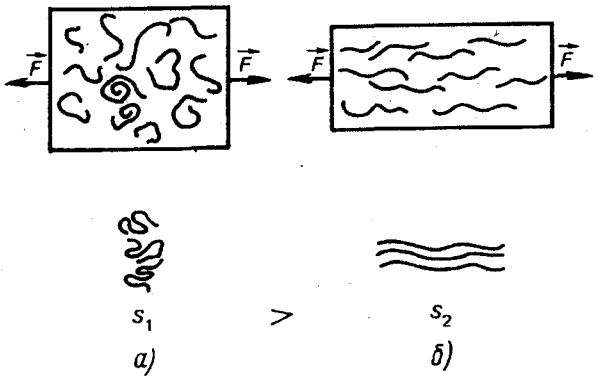



Рис. 13.5. Изменение строения полимерных материалов при механических нагрузках:
*а* — свернутое состояние (глобула); *б* — вынужденная эластичность

получают, что сила, вызывающая деформацию полимера, включает энтальпийное и энтропийное слагаемые:

$$F = \left(\frac{\Delta H_д}{\Delta L}\right)_T - T\left(\frac{\Delta S_д}{\Delta L}\right)_T. \qquad (13.4)$$

Энтальпийное слагаемое $\Delta H_д/\Delta L$ обусловлено молекулярными взаимодействиями и в большинстве случаев мало. Энтропийное слагаемое $T\left(\frac{\Delta S_д}{\Delta L}\right)$ велико.

При растяжении происходит уменьшение энтропии ($\Delta S_д < 0$, $-T\Delta S_д > 0$) (см. рис. 13.5). Процесс несамопроизвольный — необходима работа внешних сил, и образец охлаждается.

При сжатии энтропия растет ($S_1 < S_2$), процесс самопроизвольный, система совершает работу, образец нагревается.

## 13.2. Свойства растворов ВМС

Свойства полимеров существенно изменяются при добавлении низкомолекулярных соединений. Например, если целлофановую пленку, состоящую из целлюлозы, смочить глицерином, небольшие молекулы глицерина проникают в пространство между молекулами целлюлозы и образуют подобие смазки. При этом ослабляются межмолекулярные связи и пленка становится более пластичной.

**Повышение пластичности полимера при небольшом количестве НМС называется пластификацией полимера.**

**Набухание и растворение ВМС.** При контакте полимера (ВМС) и растворителя (НМС) происходит набухание и затем растворение полимера.

**Набуханием называется проникновение растворителя в полимерное вещество, сопровождаемое увеличением объема и массы образца. Количественно набухание измеряется степенью набухания:**

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ или } \alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0}, \qquad (13.5)$$

где $m_0$ — начальная масса; $V_0$ — начальный объем образца полимера; $m$ — масса; $V$ — объем набухшего образца.

На рис. 13.6 схематически изображено набухание полимера. Степень набухания зависит от жесткости полимерных цепей. У жестких полимеров с большим числом поперечных связей (сшивок) между цепями степень набухания невелика. Так, например, эбониты — сильно вулканизированные резины — практически не набухают в бензоле (рис. 13.7, кривая *1*). Каучуки (резины) ограниченно набухают в бензине (кривая *2*). Желатин в холодной воде также характеризуется ограниченным набуханием. Добавление горячей воды к желатину или бензола к натуральному каучуку приводит к неограниченному набуханию этих полимеров (кривая *3*).

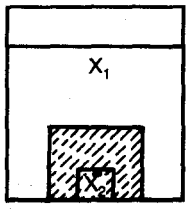



Рис. 13.6. Увеличение объема и массы образца при набухании:
$X_1$ — растворитель; $X_2$ — полимер

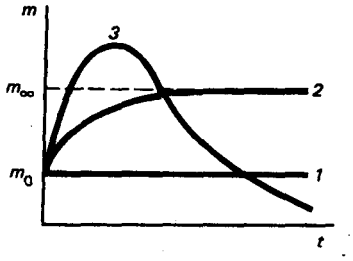



Рис. 13.7. Кинетика набухания ВМС с различной жесткостью полимерных цепей:
*1* — эбонит в бензоле; *2* — резина в бензине и желатин в холодной воде; *3* — желатин в горячей воде и натуральный каучук — в бензоле

**Термодинамика набухания.** Молекулы НМС, обладая значительно большей подвижностью по сравнению с ВМС, при набухании проникают внутрь полимерного материала, раздвигая цепи и увеличивая объем образца. Переход молекул НМС внутрь полимера возможен вследствие выполнения неравенства

$$\mu_0(H_2O) > \mu_п(H_2O),$$

где $\mu_0(H_2O)$ — химический потенциал чистой воды; $\mu_п(H_2O)$ — химический потенциал воды в полимере.

Набухание — самопроизвольный процесс, и в соответствии со 2-м началом термодинамики приращение энергии Гиббса при набухании отрицательно:

$$n(\mu_0 - \mu_п) = \Delta G_{наб} < 0,$$

где $n$ — количество воды, перешедшей в полимер, моль.

На рис. 13.8 представлены последовательные этапы набухания. При набухании изменяются энтальпия и энтропия системы.

Переход $1 \rightarrow 2$, определяемый проникновением растворителя в полимер, сопровождается выделением теплоты ($\Delta H_{наб} < 0$) вследствие сольватации молекулы ВМС. Энтропия изменяется

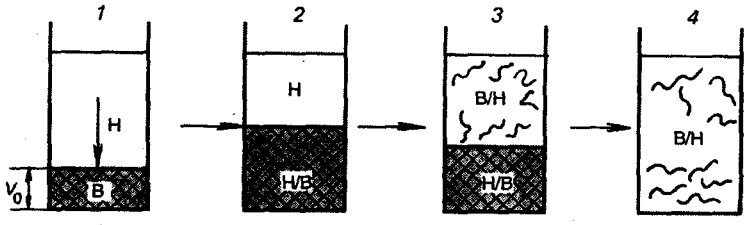



Рис. 13.8. Этапы набухания

незначительно ($\Delta S_{1,2} = 0$), и изменение энергии Гиббса на этом этапе набухания определяется энтальпийным членом:

$$\Delta G_{1,2} \simeq \Delta H_{\text{наб}} < 0.$$

Переход $2 \rightarrow 3$, представляющий собой начальный этап распределения макромолекул по всему объему растворителя, характеризуется возрастанием энтропии системы ($\Delta S_{2,3} > 0$) вследствие разрыхления полимерной сетки и частичного освобождения полимерных молекул при растворении. Энтальпия системы при этом меняется незначительно ($\Delta H_{2,3} = 0$), и изменение энергии Гиббса на этом этапе определяется энтропийным слагаемым:

$$\Delta G_{2,3} = -T\Delta S_{2,3} < 0.$$

Переход $3 \rightarrow 4$ представляет собой завершающий этап образования гомогенного раствора ВМС в результате распределения всех макромолекул в растворителе. Этот процесс характеризуется значительным возрастанием энтропии ($\Delta S_{3,4} \gg 0$), а энтальпия системы практически не меняется ($\Delta H_{3,4} = 0$), так как не происходит разрыва старых и образования новых связей. Изменение энергии Гиббса на этом этапе определяется полностью энтропийным слагаемым.

Согласно 1-му началу термодинамики энергия Гиббса процесса набухания и растворения полимера в целом равна сумме энергий Гиббса промежуточных этапов (аналог закона Гесса):

$$\Delta G_{\text{раств}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3} + \Delta G_{3,4}.$$

Первые два слагаемых можно отнести к собственно набуханию. Следовательно, изменение энергии Гиббса при набухании равно

$$\Delta G_{\text{наб}} = \Delta G_{1,2} + \Delta G_{2,3}.$$

Величина $\Delta G_{\text{наб}}$ отрицательна, как это показано выше, и в соответствии со 2-м началом термодинамики набухание ВМС является самопроизвольным процессом.

**Влияние различных факторов на степень набухания**. Степень набухания полимера зависит от его природы и природы растворителя. Полимер набухает лучше в растворителе, молекулярные взаимодействия которого с макромолекулами велики. Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях (белок в воде), неполярные — в неполярных (каучук в бензоле). Ограниченное набухание аналогично ограниченной растворимости. В результате образуются *студни* (см. раздел 13.6).

Кроме природы растворителя на набухание ВМС влияют присутствие электролитов, pH среды, температура.

Степень набухания уменьшается с увеличением жесткости кислот-катионов в ряду:




Такие последовательности ионов называют *лиотропными рядами.*

Действие ионов на набухание ВМС связано с дегидратацией молекул ВМС. Жесткие основания (например, $F^-$) и кислоты (например, $Li^+$) гидратируются в значительно большей степени, чем мягкие основания (например, $I^-$) и кислоты (например, $Cs^+$). Набуханию благоприятствуют также адсорбционные свойства ионов. Так, вследствие адсорбции таких, как $I^-$ и $NCS^-$ ионов на желатине набухание сопровождается последующим растворением белка.

В ряду анионов те из них, которые находятся правее воды, подавляют набухание, мешая образованию гидратной оболочки молекул ВМС. Те анионы, которые находятся левее воды, слабо гидратируются. Но такие анионы, проявляя свойства ПАВ, способствуют ослаблению межмолекулярных связей ВМС, а следовательно, облегчают набухание с последующим растворением.

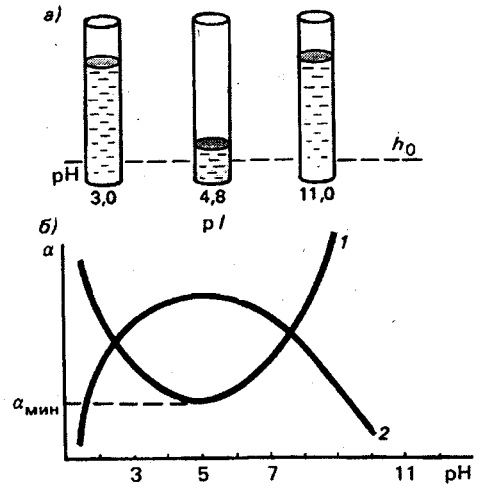



Рис. 13.9. Влияние pH на набухание *1* и коагуляцию *2* желатина (p*I* 4,8):
*а* — эксперимент; *б* — графические зависимости

Те же ионы образуют ряды с обратной последовательностью, если располагать их по коагулирующему высаливающему действию на растворы ВМС. Так, анионы $I^-$ и $NCS^-$ слабо гидратируются, поэтому не высаливают ВМС даже при высоких концентрациях.

Влияние pH на набухание демонстрирует рис. 13.9, *а*, *б*, из которого видно, что степень на-

бухания белка минимальна в изоэлектрической точке. Таким образом, в точке электронейтральности ВМС набухает незначительно, а раствор ВМС в изоэлектрической точке подвергается коагуляции (желатинизации).

Изоэлектрическая точка белка может быть определена не только методом электрофореза, но также по степени набухания или степени коагуляции. В последнем случае при добавлении органического растворителя, десольватирующего молекулы полимера, к водному раствору белка с различными значениями pH коагуляция будет тем значительнее, чем ближе pH к изоэлектрической точке.

## 13.3. Вязкость растворов ВМС. Уравнение Штаудингера

**Вязкость (внутреннее трение) — мера сопротивления среды движению. Эту величину характеризуют коэффициентом вязкости $\eta$.**

И. Ньютон для ламинарного (послойного) течения жидкости установил зависимость

$$P = \eta \frac{d\gamma}{dt}, \qquad (13.6)$$

где $P$ — напряжение, Па; $\eta$ — коэффициент динамической вязкости, Па·с; $d\gamma/dt$ — скорость относительной деформации, $с^{-1}$.

Для растворов полимеров показано, что они не подчиняются закону Ньютона. Зависимость коэффициента вязкости $\eta$ от напряжения $P$ носит сложный характер (рис. 13.10) и описывается теоретически приближенно, так как теория вязкости разработана только для разбавленных растворов.

Если обозначить коэффициент вязкости растворителя через $\eta_0$, а коэффициент вязкости раствора ВМС через $\eta_{р\text{-}р}$, то отношение этих величин $\eta_{р\text{-}р}/\eta_0$ будет равно отношению времен истечения $t/t_0$ через капилляр (рис. 13.11) и называется *относительной вязкостью*:

$$\eta_{отн} = \eta_{р\text{-}р}/\eta_0 = t/t_0. \qquad (13.7)$$

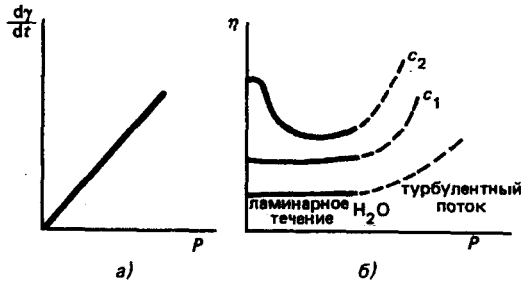



Рис. 13.10. Зависимость скорости относительной деформации для ламинарного течения ньютоновских жидкостей (*а*) и коэффициента динамической вязкости воды и растворов ВМС ($c_1$, $c_2$) от прикладываемого напряжения (*б*)

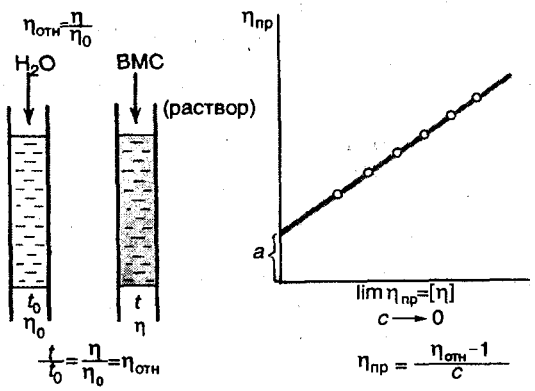



**Рис. 13.11. Относительная $\eta_{отн}$, приведенная $h_{пр}$ и характеристическая $[\eta]$ вязкости и взаимосвязь между ними**

Используются также *удельная вязкость*, определяемая формулой

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{р\text{-}р} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{отн} - 1, \qquad (13.8)$$

и *приведенная вязкость*:

$$\eta_{пр} = \eta_{уд}/c, \qquad (13.9)$$

где $c$ — концентрация ВМС в растворе.

Для небольших интервалов концентраций существует простая зависимость

$$\eta_{пр} = a + bc, \qquad (13.10)$$

где $a$, $b$ — постоянные коэффициенты.

График этой зависимости — прямая (см. рис. 13.10, *б*). Из рис. 13.10, *б* следует, что отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат,

$$a = \lim_{c\to 0}\eta_{пр} = [\eta].$$

Величина $a$ определяется экспериментально и называется *характеристической вязкостью* полимера.

Характеристическая вязкость связана с молярной массой полимера формулой Штаудингера:

$$[\eta] = KM^{\alpha}, \qquad (13.11)$$

где $K$ — коэффициент пропорциональности, определяемый экспериментально; $\alpha$ — показатель степени, который изменяется в пределах $^1/_2 \leqslant \alpha \leqslant 1$. Величина $\alpha$ принимает крайние значения $^1/_2$ для гибких (клубки) и 1 для жестких (палочки) полимеров.

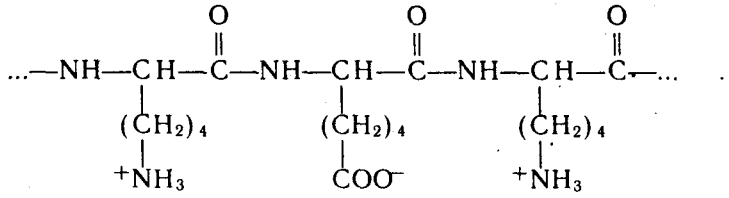
Формула (13.11), установленная Штаудингером эмпирическим путем, используется при экспериментальном измерении молекулярной массы ВМС.

Из формулы Штаудингера следует, что вязкое течение полимеров связано с конформацией молекулярных цепей и, следовательно, с их жесткостью. При усилении потока клубки (сферы) молекул ВМС растягиваются в струях жидкости, сопротивление течению уменьшается. Молекулы могут вытянуться вдоль этих струй или поперек, изменяя вязкость раствора ВМС.

### 13.4. Полиамфолиты, изоэлектрическая точка полиамфолитов и методы ее измерения

Если звено полимерной цепи содержит ионогенную группу, то полимер называют *полиэлектролитом*. Полимеры этого типа отличаются от полимеров-неэлектролитов так же, как низкомолекулярные электролиты от неэлектролитов. Они растворимы в полимерных растворителях, электропроводны, и на их свойствах сильно отражается кулоновское взаимодействие зарядов.

К классу синтетических полиэлектролитов, имеющих широкую область применения, относятся полиамфолиты — полимеры, несущие как положительные, так и отрицательные заряды. К ним относятся полипептиды, в частности белки. Например, сополимер l-лизина и l-глутаминовой кислоты:



При высокой кислотности среды (низкие значения pH) молекулы полиамфолитов заряжены положительно. По мере повышения pH протоны нейтрализуются, слабокислые группы заряжаются отрицательно, что приводит к падению общего заряда макромолекулы. Дальнейшее повышение pH приводит к отрыву протонов, что ведет к еще большему уменьшению положительного заряда. В сильнощелочных средах (высокие pH) молекулы полиамфолитов приобретают суммарный отрицательный заряд. При некотором промежуточном значении кислотности ($3 < pH < 11$ для белков) суммарный заряд макромолекулы становится равным нулю. Это значение называется *изоэлектрической точкой* полиамфолита.

Изоэлектрическая точка может быть измерена однозначно с помощью электрофореза, поскольку в этой точке подвижность

становится равной нулю. Для определения изоэлектрической точки могут быть использованы данные по набуханию полиамфолитов в растворах с различными значениями pH (см. разд. 13.2).

### 13.5. Колигативные свойства растворов ВМС. Уравнение Галлера

Осмотическое давление $\pi$ растворов ВМС определяется теоретически уравнением Вант-Гоффа

$$\pi = cRT, \qquad (13.12)$$

где $c$ — концентрация раствора.

На рис. 13.12 даны экспериментальная и теоретическая кривые зависимости $\pi$ от концентрации ВМС. Экспериментально полученная кривая лежит выше теоретической. Этот факт объясняется относительной независимостью теплового движения отдельных сегментов (частей) молекулы. Каждая макромолекула ведет себя как совокупность нескольких молекул меньшего размера. Это и проявляется в увеличении осмотического давления. Для расчета осмотического давления растворов ВМС Галлер предложил уравнение

$$\pi = \frac{RT}{M}c + \beta c^2, \qquad (13.13)$$

где $c$ — концентрация раствора ВМС, г/л; $M$ — молярная масса ВМС г/моль; $\beta$ — коэффициент, учитывающий гибкость и форму макромолекулы в растворе.

Увеличение эффективного числа подвижных единиц (кинетически активных частиц) в растворе учитывается дополнительным

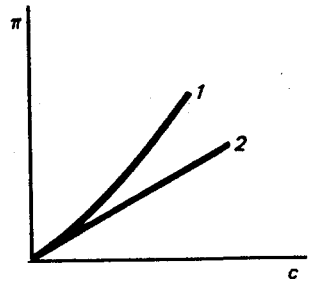



Рис. 13.12. Зависимость осмотического давления $\pi$ от концентрации раствора ВМС:
*1* — теоретическая кривая в соответствии с уравнением Вант-Гоффа; *2* — экспериментальная кривая

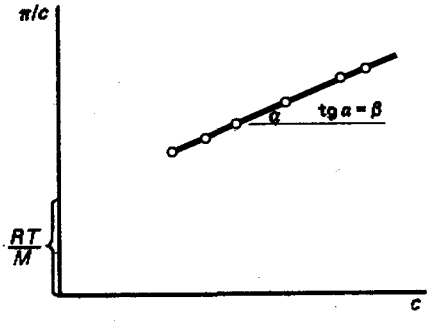



Рис. 13.13. График зависимости $\pi/c$ от $c$, позволяющий определить молярную массу полимера $M$ и коэффициент $\beta$ в уравнении Галлера

слагаемым $\beta c^2$. При небольших концентрациях $c$ полимера значение слагаемого $\beta c^2$ невелико и уравнение Галлера переходит в уравнение Вант-Гоффа.

Как оказалось, из всех коллигативных свойств растворов ВМС осмометрический метод наиболее чувствителен при определении молярной массы полимеров. Измеряя осмотическое давление растворов различных концентраций $c$ и строя график зависимости величины $\pi/c$ от $c$, находят значения молярной массы полимера $M$ и коэффициента $\beta$ (рис. 13.13).

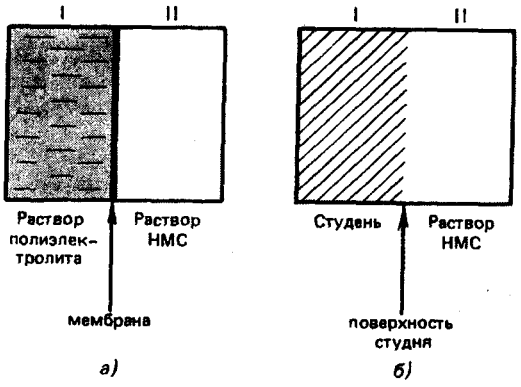



Рис. 13.14. Эффект Гиббса — Доннана в системе с мембраной (*а*) и в системе студень — раствор НМС (*б*)

**Мембранное равновесие Доннана**. Осмотические свойства растворов полимерных электролитов (полиэлектролитов) проявляют ряд особенностей. *Полиэлектролиты* — это мицеллярные и молекулярные коллоидные электролиты, диссоциирующие в растворах на макроионы (высокомолекулярные заряженные частицы) и малые ионы (низкомолекулярные заряженные частицы).

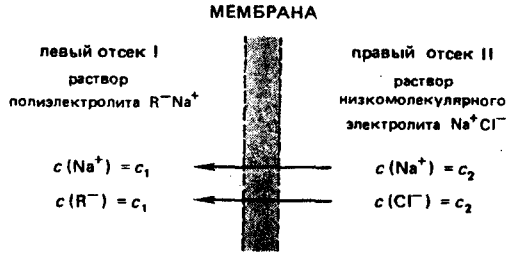
Полиэлектролиты делят на две группы:

1) жидкие — это растворы мицеллярных и молекулярных коллоидов, растворы белков;

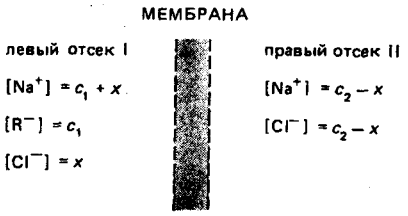
2) твердообразные — это студни.

У. Гиббс предсказал, а Ф. Доннан установил экспериментально (1911), что малые и высокомолекулярные ионы распределяются неравномерно по обе стороны мембраны. Это явление получило название *эффекта Гиббса — Доннана.*

Пусть концентрация ионов низкомолекулярного (например, соли NaCl) и высокомолекулярного (например, соли белка NaR) соединений по обе стороны мембраны (рис. 13.14, *а*) в начальный момент распределяются следующим образом:



При установлении равновесия в такой системе малые анионы $Cl^-$ перемещаются преимущественно из правой части (отсека) II сосуда в левую I. Макроанионы $R^-$ не могут проникать через мембрану. Поэтому для сохранения электронейтральности вместе с анионами $Cl^-$ справа налево происходит перемещение избыточного числа катионов $N_x$. В результате при достижении равновесия концентрации ионов в обеих частях сосуда принимают значения:




где $[Na^+]$, $[R^-]$, $[Cl^-]$ — равновесные концентрации ионов $Na^+$, $R^-$, $Cl^-$; $x$ — изменение концентраций ионов $Na^+$ и $Cl^-$ в результате перехода NaCl справа налево.

В равновесии в соответствии с требованием 2-го начала термодинамики должно соблюдаться равенство электрохимических потенциалов частиц в левой и правой частях.

Для ионов $Na^+$ это равенство имеет вид

$$\underbrace{\bar{\mu}_+ + zF\bar{\varphi}}_{\text{отсек I}} = \underbrace{\mu_+ + zF\varphi}_{\text{отсек II}}$$

где $\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+$; черта над символом $\bar{\mu}$, $\bar{\varphi}$, $\bar{c}$ обозначает величины, относящиеся к левому отсеку I системы.

Считая, что $\bar{\mu}_+^\circ = \mu_+^\circ$, $z_+ = -z_- = z$, получают два соотношения.

Для $Na^+$: $RT \ln \bar{a}_+ + zF\bar{\varphi} = RT \ln a_+ + zF\varphi$

Для $Cl^-$: $RT \ln \bar{a}_- - zF\bar{\varphi} = RT \ln a_- - zF\varphi$

Сумма $RT \ln \bar{a}_+\bar{a}_- = RT \ln a_+a_-$

Из последнего равенства следует:

$$\bar{a}_+\bar{a}_- = a_+a_-. \qquad (13.14)$$

Равенство (13.14) называется *условием мембранного равновесия* (равновесие Доннана).

Полагая коэффициенты активности слева и справа равными ($\bar{f}_i = f_i$), получают соотношение Доннана для концентраций ионов по разные стороны мембраны:

$$\bar{c}_+\bar{c}_- = c^2. \qquad (13.15)$$

Для рассмотренного конкретного примера уравнение (13.15) запишется в виде

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2.$$

Отсюда изменение концентрации NaCl равно

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}.$$

Таким образом, из 2-го начала термодинамики следует вывод, что низкомолекулярный электролит распределяется неравномерно по обе стороны мембраны. Это и есть эффект Гиббса — Доннана.

Если концентрация низкомолекулярного электролита намного больше концентрации полимера $c_2 \gg c_1$, то $x = c_2/2$, т. е. при малых концентрациях макроионов и больших концентрациях малых ионов наблюдается равномерное распределение малых ионов по обе стороны мембраны.

При обратном соотношении концентраций $c_2 \ll c_1$ изменение $x \simeq 0$, т. е. перенос низкомолекулярного электролита через мембрану пренебрежительно мал.

Осмотическое давление раствора в левом отсеке I складывается из осмотического давления, обусловленного присутствием ВМС и низкомолекулярного соединения:

$$\pi_1 = \pi_1(\text{ВМС}) + \pi_1(\text{НМС}) - \pi_2(\text{НМС}).$$

Часть осмотического давления крови $\pi$(ВМС), создаваемая растворенными в ней белками (альбумин, глобулины), называется *онкотическим давлением.*

Аналогичным образом устанавливается равновесие в системе *раствор низкомолекулярной соли — студень полиэлектролита* с ограниченным набуханием (рис. 13.14, *б*).

Эффект Гиббса — Доннана играет важную роль в жизнедеятельности животных и растений. Все биологические мембраны полупроницаемы: в нормальных условиях проницаемы для неорганических солей и воды и непроницаемы для белков и полисахаридов. Этот эффект является одной из причин неравномерного распределения ионов вне и внутри клетки. Например, для KCl в соответствии с уравнением (13.14) получают следующее отношение концентраций:

$$\frac{\bar{c}(K^+)}{c(K^+)} = \frac{c(Cl^-)}{\bar{c}(Cl^-)} = 50,$$

где $\bar{c}(K^+)$, $\bar{c}(Cl^-)$ — концентрации ионов $K^+$ и $Cl^-$ внутри клетки $c(K^+)$, $c(Cl^-)$ — концентрации $K^+$ и $Cl^-$ вне клетки.

## 13.6. Нарушение устойчивости растворов ВМС

**Застудневание.** В результате ограниченного набухания ВМС или частичного испарения растворителя из раствора ВМС образуются студни. Таким образом, студень можно рассматривать как ограниченно набухший полимер или концентрированный раствор полимера (см. рис. 13.14).

**Высаливание ВМС.** Лиотропный ряд ионов, приведенный в разделе 13.2 и характеризующий влияние ионов на набухание

ВМС, имеет обратную последовательность по своему высаливающему действию.

**Под высаливанием ВМС понимают выделение ВМС из раствора при введении ионов или неэлектролитов.**

Наименьший высаливающий эффект будут проявлять мягкие основания-анионы $I^-$ и $NCS^-$ — слабо гидратирующиеся и хорошо адсорбирующиеся на молекулах ВМС.

Снижение устойчивости раствора ВМС наблюдается при уменьшении лиофильности полимера. Лиофильность может быть понижена не только добавлением хорошо гидратируемых ионов, но и добавлением к водному раствору ВМС растворителя, в котором полимер хуже растворим, чем в воде. Например, этанол оказывает высаливающий эффект на желатин, растворенный в воде.

**Коацервация**. При нарушении устойчивости раствора ВМС возможно образование *коацервата* — новой жидкой фазы, обогащенной полимером. Коацерват может находиться в исходном растворе в виде капель или образовать сплошной слой (расслаивание).

Коацервация происходит при изменении температуры или состава раствора и обусловлена понижением взаимной растворимости компонентов раствора. Наиболее изучена коацервация белков и полисахаридов в водных растворах. Согласно одной из теорий происхождения жизни на Земле (А. И. Опарин) коацерваты являются зародышами древних форм жизни.

Коацервацию используют при *микрокапсулировании лекарств*. Для этого лекарственное вещество диспергируют в растворе полимера, а затем, изменяя температуру или pH среды, испаряя часть растворителя или вводя высаливатель, выделяют из раствора фазу, обогащенную полимером. Мелкие капли этой фазы отлагаются на поверхности капсулируемых частиц, образуя сплошную оболочку. Микрокапсулирование лекарств обеспечивает устойчивость, пролонгирует действие, маскирует неприятный вкус лекарств.

В научных исследованиях микрокапсулы могут использоваться как модели живой клетки.

## 13.7. Свойства студней

*Студни* — это гомогенные системы. При старении гомогенность студней нарушается вследствие *синерезиса* — постепенного сжатия полимерной сетки (матрицы) и выделения жидкой фазы. Синерезис сопровождается уплотнением пространственной структурной сетки и уменьшением объема студня. Пример синерезиса — отделение сыворотки при свертывании крови.

В отличие от гелей студни не обладают *тиксотропией* — способностью восстанавливать свою структуру во времени после ее механического разрушения. Это означает, что процесс обра-

зования геля из золя обратим (золь $\rightleftarrows$ гель), тогда как получение из студня раствора ВМС невозможно.

В студнях, как и в растворах, могут протекать химические реакции. Скорость диффузии ионов и молекул в студнях зависит от концентрации студня. В 1886 г. Р. Лизеганг наблюдал образование осадка $Ag_2Cr_2O_7$ в студне желатина, пропитанного раствором $K_2Cr_2O_7$. Если в центр пластины желатина ввести раствор $AgNO_3$, то реакция

$$2Ag^+ (р) + Cr_2O_7^{2-} (р) \rightarrow Ag_2Cr_2O_7 (т)$$

будет протекать не только в месте введения раствора, а по всей пластине. При этом наблюдается чередование полос: красноватые кольца $Ag_2Cr_2O_7$ и неокрашенные кольца геля. По мере удаления от места введения реагента растет ширина неокрашенных колец, а интенсивность окраски уменьшается. Наблюдается *периодическая реакция.*

Для образования осадка серебра дихромата необходимо достижение насыщения раствора этим веществом. При выпадении осадка ближайшее пространство обедняется ионами $Ag^+$ в большей степени, чем ионами $Cr_2O_7^{2-}$, так как $n(Ag^+) : n(Cr_2O_7^{2-}) = 2 : 1$ соответственно стехиометрии реакции. Ионы $Cr_2O_7^{2-}$ продолжают диффундировать, не находя достаточного количества $Ag^+$, и осадок не образуется. Таким образом, за окрашенным кольцом следует неокрашенное.

Периодические (колебательные) реакции лежат в основе ряда биологических процессов: генерации нервных импульсов, мышечного сокращения, генерации биоритмов, образования почечных и других камней.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

**1.** В чем заключается разница между полиэлектролитом и полиамфолитом?

**2.** Какое состояние белка называют изоэлектрическим?

**3.** Какие методы определения ИЭТ являются прямыми и какие косвенными?

**4.** Какое явление называется коллоидной защитой?

**5.** Из каких стадий складывается процесс взаимодействия ВМС с растворителем?

**6.** Чем объясняется влияние электролитов на величину набухания?

**7.** Какова электрофоретическая подвижность белка в изоэлектрическом состоянии?

**8.** Чем объясняется аномальная вязкость растворов ВМС?

**9.** Почему для определения характеристической вязкости пользуются модифицированным уравнением Штаудингера?

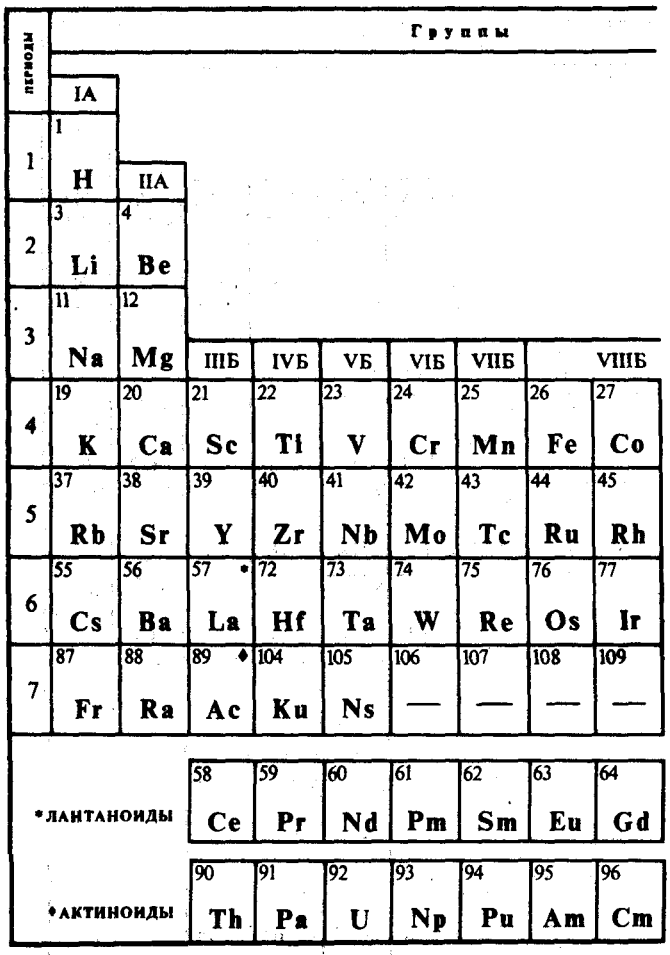
**10.** Влияют ли на величину вязкости раствора ВМС условия приготовления этого раствора?

**11.** При каких условиях время истечения жидкости и вязкость раствора пропорциональны?

**12.** При каком значении pH из раствора, содержащего глобулин (ИЭТ = 7), альбумин (ИЭТ = 4,9), и коллаген (ИЭТ = 4), можно выделить альбумин, как это можно осуществить?

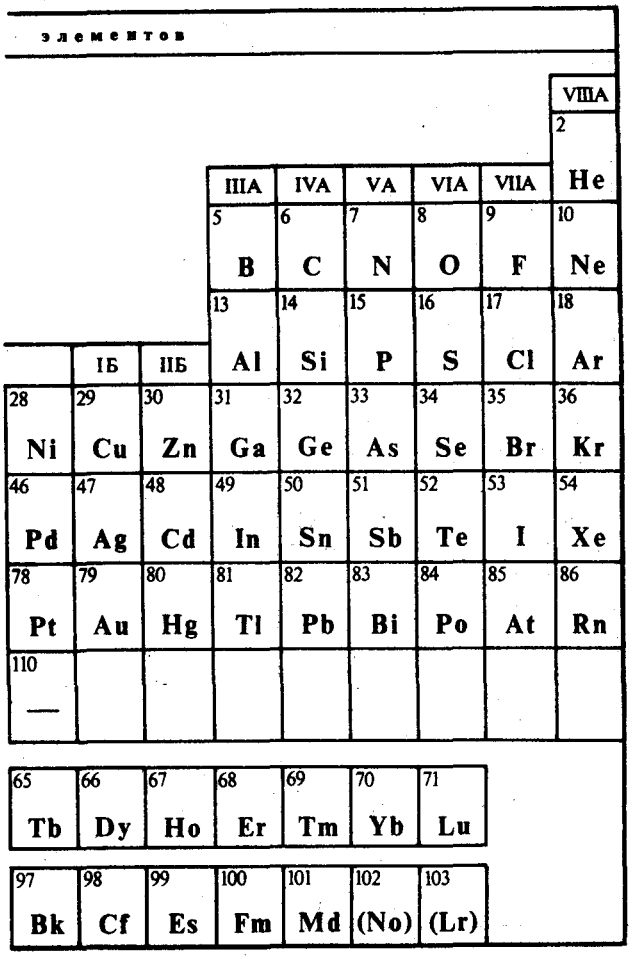
**13.** К какому электроду будут передвигаться частицы белка при электрофорезе, если его ИЭТ = 4, а pH раствора равен 5?

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА



| ПЕРИОДЫ | Группы | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IA | | | | | | | | |
| 1 | 1 H | IIA | | | | | | | |
| 2 | 3 Li | 4 Be | | | | | | | |
| 3 | 11 Na | 12 Mg | IIIБ | IVБ | VБ | VIБ | VIIБ | VIIIБ | |
| 4 | 19 K | 20 Ca | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co |
| 5 | 37 Rb | 38 Sr | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh |
| 6 | 55 Cs | 56 Ba | 57 * La | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir |
| 7 | 87 Fr | 88 Ra | 89 ♦ Ac | 104 Ku | 105 Ns | 106 — | 107 — | 108 — | 109 — |
| | | | | | | | | | |
| *ЛАНТАНОИДЫ | | | 58 Ce | 59 Pr | 60 Nd | 61 Pm | 62 Sm | 63 Eu | 64 Gd |
| ♦АКТИНОИДЫ | | | 90 Th | 91 Pa | 92 U | 93 Np | 94 Pu | 95 Am | 96 Cm |

ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



**14**. Во сколько раз по отношению к красному золю золота защитная способность крахмала меньше защитной способности желатина?

**15**. Коагуляцию некоторого объема золя, защищенного желатином, вызвало добавление 5 мл раствора NaCl с массовой долей, равной 5 %. Какой максимальный объем того же раствора нужно добавить к тому же объему золя, защищенного яичным альбумином, чтобы не произошло коагуляции?

**16**. Какую массу полимера необходимо взять для приготовления раствора с концентрацией, равной 0,25 моль/кг$^{-1}$, если масса растворителя равна 1,5 кг? Молярная масса мономера равна 100 г/моль.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


**Глинка Н.Л.** Общая химия. — Л.: Химия, 1990.

**Горшков В.И., Кузнецов И.А.** Физическая химия. — М.: изд-во МГУ, 1993.

**Диккерсон Ф.** Основные законы химии. — М.: Мир, 1984.

**Ершов Ю.А., Плетенева Т.В.** Механизмы токсического действия неорганических соединений. — М.: Медицина, 1989.

**Зайцев О.С.** Общая химия. — М.: Химия, 1990.

**Захарченко В.Н.** Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1989.

**Калоус В., Павличек З.** Биофизическая химия. — М.: Мир, 1985.

**Кукушкин Ю.Н.** Неорганическая химия. Избранные главы. — С.-П.: изд-во Синтез

**Маршелл Э.** Биофизическая химия. — М.: Мир, 1981.

**Николаев А.Я.** Биологическая химия. — М.: Высшая школа, 1989.

Общая химия/Под ред. Е.М. Соколовской. — М.: изд-во МГУ, 1990.

Практикум по общей химии/Под ред. В.А. Попкова. — М.: Высшая школа, 2000.

**Пузаков С.А.** Химия. — М.: Медицина, 1995.

**Соловьев Ю.И., Трифонов Д.Н., Шамин А.Н.** История химии. — М.: Просвещение, 1984.

Химия и общество/Под ред. М.Г. Гольдфельда. — М.: Мир, 1995.

**Хьюз М.** Неорганическая химия биологических процессов. — М.: Мир, 1983.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ


Абсорбция 437
Агрегативная устойчивость 511
Аденозиндифосфат (АДФ) 126
— комплексы с магнием 244
Аденозинмонофосфат (АМФ) 127
Аденозинтрифосфат 126
— комплексы с магнием 244, 245
Адсорбат 436
Адсорбент 436
Адсорбция
— изотерма 432
— избирательная 443
— молекулярная 440
— ионообменная 443
— физическая 447
— химическая 447
— эквивалентная 443
Алкалоз 106
Альвеолы легких 64
Алюминий 309
— алюминоз 326
— биологическая роль 316, 317
— взаимозамещаемость ионов 317
— жженые квасцы 314
— каолин 323
— комплексные соединения 311, 313, 314
— степень окисления 311
— полевой шпат 323
— фармакологическое действие 314
Аммиак 332
— константа основности 334
— нашатырный спирт 332
— превращение аммиака в организме 334, 335
Азот 328, сл.
— азотфиксация 331
— аммиак 332, 333
— биологическая роль 346, 347
— круговорот в природе 347
— оксиды, кислоты 331, 335, 336
— органические нитраты 337
— применение соединений в медицине 332, 333, 335
— степень окисления 330, 331
— строение молекулы 331, 332
— токсичность азота и его соединений 334, 335, 337
Анемия 283
Антидот 202
Аргиназа 274
Аргинин 274
Атомная орбиталь 145

Белки 213, 260
Барокамера 61
Бериллий 240, сл.
— антагонизм с магнием 243
— бериллиоз 251
— токсичность 243, 250, 251
Биогеохимия 205
Биогеоценоз 220
Биокластер 259, 260
Биокатализаторы 262
Биологические жидкости 44, 114
Биосфера 204, 205
Болезнь Коновалова — Вильсона
Бор 309, сл.
— антисептические свойства 312
— биологическая роль 315, 316
— комплексные соединения 311, 312
— тетраборат натрия (бура) 312
Бром 368, сл.
— биологическая роль (бромизм) 385, 386
— комплексные соединения 383
— растворимость в воде 373
— степень окисления 371, 374
Броуновское движение 498
Буферные системы
— белковая 109, 115, сл.
— водородкарбонатная 109, 115, 116
— гемоглобиновая 118
— емкость 113
— классификация 109, 110
— крови 114, сл.
— механизм действия 110, сл.
— оксигемоглобиновая 118
— фосфатная 109, 115, 117
— фосфолипидная 119

Валентность атома 165
Висмут 328
— степень окисления 329, 330
— применение в медицине 345, 349
Вода
— ассоциация 46
— диссоциация 101
— ионное произведение 101
— строение молекулы 46
Водород 225, сл.
— биологическая роль соединений 227, сл.
Водородгалогениды 374, сл.
Водородпероксид 227, сл.
— биологическое действие 229, сл.
— применение в медицине 230
— строение молекулы 228
Волновая функция 144
Вольфрам 262, сл.
— степени окисления 263
Высаливание ВМС 541
Высокомолекулярные соединения (ВМС) 527, сл.

Газовая гангрена 61
Галлий 309, сл.
— комплексные соединения 311, 315
Галогены 368, сл.
Гальванический элемент 465
Гем 280
Гемоглобин 280, 281, 356
— карбонил 282
— молекула 199
Гемоцианин 289, 356
— молекула 199
Германий 318, сл.
— ОВ-потенциал 321
Гидратация 50, 81, 82
Гидроксилапатит 327
Гидролиз 120, сл.
— АТФ 126, сл.
— константа 123, сл.
— бионеорганических соединений 127
Гипербарическая оксигенация 61
Гипертиреоз 387
Гипотиреоз 386
Глутатион 367
Гомеостаз
— ионный 65
— концентрационный 43
Гранула 508
Группа
— гидрофильная 46
— гидрофобная 46
— дифильная 46

Давление
— гидростатическое 72, 73
— онкотическое 543
— осмотическое 543
— коллоидов 500
— парциальное 59
Дезоксигемоглобин 281
Дезоксирибонуклеаза 274
Двойной электрический слой 506.
Деэмульгирование 523
Диализ 65, 496
— вивидиализ 498
— электродиализ 497
Диспергирование 495
Диссоциация
— константа 85, сл.
— механизм 81, сл.
— степень 83, 84
Дисперсионная среда 492
— дисперсная фаза 492
— дисперсность — степень 492
Диффузия 499
— в биологических системах 63
— избирательная 65
— облегченная 64
— обычная 64
Диффузионный потенциал 468
— слой 507

Железо 276, сл.
— аквационы 277
— биологическая роль 280, сл.
— комплексные соединения 279, 280, 281
— степень окисления 277, 279
— феррамид 282

Закон
— Вальдена 458
— Вант-Гоффа 72
— Генри 58, 116
— Гесса 21, 30
— Дальтона 58
— Дебая — Хюккеля 92
— Кольрауша 458
— Нернста — Шилова 77
— Оствальда 86, 463
— Рауля 66, сл.
— Сеченова 60
— Фика 499, 62
Защита коллоидная 517
Золото 284, сл.
— комплексные соединения 285, 288
— степень окисления 285
— изоэлектрическая точка 539

Индий 309, сл.
— комплексные соединения 311, 315
Иод 368, сл.
— антисептическое и дезинфицирующее действие 380
— водно-спиртовой раствор 373
— изотоп 387
— калий иодид 383, 387
— молекула 371, 372, 373
— натрий иодид 387
— применение иода и его соединений в медицине 383, 387
— растворимость в воде 373
— степень окисления 371, 372
— трииодтиронин 386
— эндемический зоб 386, 387
Иониты 444
Иридий 300, сл.
Искусственная почка 65

Кадмий 291, сл.
— комплексные соединения 293
— степень окисления 292
— токсичность 298
Калий 230, сл.
— биологическая роль 239
Кальций 241, сл.
— антагонизм с магнием 245
— биологическая роль 252
— гипс 250
— свертывание крови 252
— синергизм с калием 245
Капиллярная конденсация 437
Карбоангидраза 296, 297
Карбоксипептидаза 297
Каталаза 282, 283
Катиониты 444
Квантовые числа 145, сл.
Кислород 349, сл.
— биологическая роль 353, 354, 356, 364
— гипербарическая оксигенация 365
— гипоксия 364, 365
— круговорот в природе 354
— озон 188, 356, 357, 365
— оксигенильные комплексы 356
— применение в медицине 364, 365
— степень окисления 351, 352
— строение молекулы 354
— токсичность 365
Кислоты 95, сл.
— сопряженная 98
— теория Аррениуса 96
— теория Бренстеда 97
— теория Льюиса 99, 100
Кислотность
— активная 105
— общая 105
— потенциальная 105
Клетки
— гемолиз 75
— лизис 75
— плазмолиз 75
— тургор 74
Коагуляция 513
— порог 514
— взаимная 515
— скрытая 513
— явная 513
— смесями электролитов 514
— чередование зон 514
Коагулирующая способность 514
Кондуктометрия 461
Кобальт 276
— акваноны 277
— биологическая роль 283, 284
— витамины В 283, 284
— гидроксид 277
— комплексные соединения 279, 283, 284
— степень окисления 277
Комплексы
— квадратные 196
— линейные 198
— октаэдрические 197
— хелатные 198
Комплексон 202
Комплексонат 202
Константа
— Генри 58, 59
— гидролиза 123
— диссоциации воды 101
— диссоциации кислот 84, сл.
— оснований 85, сл.
— криометрическая 69
— равновесия реакции 37
— растворимости 129, сл.
— Сеченова 60
— эбулиометрическая 69
Конформация макромолекулы 529
Концентрация 48, сл.
— массовая доля 48
— миллиграмм проценты 49
— моляльная 48
— молярная 48
— молярная концентрация эквивалента 49
— объемная доля 49
— осмомолярность 74
— титр 49
Кофактор 284
Кофермент-А 360
Коэффициент
— активности 92, 93
— диффузии 63
— изотонический 79, сл.
— распределения 77

Кремний 318, сл.
— биологическая роль 325, 326
— каолин 323
— карборунд 326
— кварц 323
— кварцевое стекло 323
— кремниевые кислоты 322
— полевой шпат 323
— силикоз 326
— фарфоровые массы 323
Кризанол 291

Лейкоциты 43, 75
Лиганд 192, 198
Лиотропные ряды 442, 536
Лиофобные коллоиды 493
— коагуляция 510
— липосомы
— устойчивость
Литий 230, сл.
— биологическая роль 235

Магний 241, сл.
— антагонизм с бериллием 243
— антагонизм с кальцием 245
— биологическая роль 243, 244
— комплексы с АТФ и АДФ 244, 245
— тальк 249
— макроэлементы 209, 210
Марганец 268
— аквакомплексы 270
— бактерицидное и прижигающее действие 272, 273
— биологическая роль 273, сл.
— кислоты 271
— манганаты 272
— перманганаты 272, 273
— перманганатометрия 273
— степень окисления 269
— токсичность перманганатов 273
Медь 284, сл.
— биологическая роль 288, сл.
— комплексные соединения 285, 287
— медная анемия 290
— сульфат 289, 290
— токсичность 290
— ферменты 289, сл.
Мембраны 70
Меркаптаны 360
Металлоферменты 259, 261
— альдегидоксидаза 251
— карбоангидраза, 259, 261
— карбоксипептидаза 261
— каталаза 261
— ксантиноксидаза 259
— оксидоредуктаза 261
— пероксидаза 261
— пируваткарбоксилаза 261
— рибонуклеотидредуктаза 261
— цитохромы 259
Метионин 358
Микроэлементы 210
Микрокапсулирование лекарств 544
Миоглобин 280
Митохондрии 138
Мицелла 507
— мицеллообразование 523
Молибден 262, сл.
— биологическая роль 266, 268
— комплексные соединения 264, 266
Мочевина 273
Мышьяк 328, сл.
— арсенаты 345
— арсениты 343, 344
— арсин 343
— биологическая роль 348
— кислоты 331, 343, 345
— применение в медицине 344
— степень окисления 330, 331
— сульфид 343
— реакция Марша 348
— токсичность 344, 348
— Фаулеров раствор 344

Натрий 230, сл.
— биологическая роль 235

Озон
— молекула 188
Оксигемоглобин 281, 282
Олово 318, сл.
— амальгама 327
— биологическая роль 327
— применение в стоматологии 327
— токсичность 327
— фторид 327
Опалесценция коллоидов 507
Орбиталь
— атомная 145
— молекулярная 181
Осмий 299, сл.
Осмос 70, сл.
— механизм 70, 71
— роль в биологических системах 74, сл.
Осмотическое давление 71, сл.
— измерение 73
— крови 75
— в биологических системах 74, сл.
Основания 95, сл.
— сопряженное 98
— теория Аррениуса 96
— теория Бренстеда 97, сл.
— теория Льюиса 99, 100

Палладий 299, сл.
Пептиды 259

Пептизация 515
Перезарядка золей 514
Поверхностно-активные вещества 514
Пластификация полимера 533
Платина 299, сл.
— комплексные соединения 300, 301
Пневмокониозы 326
Поверхностное натяжение 424
Подвижность ионов 455
Полоний 349
Полуколлоиды 523
Полярография 488
Потенциал
— диффузный 468
— контактный 467
— окислительно-восстановительный 469
— протекания 505
— седиментации 505
— химический 62
— электродный 469
— стандартный 471
— электрокинетический 507
Потенциалопределяющие ионы 506
Потенциометрия 485
Правило Гунда 151
— Дюкло — Траубе
— Фаянса 443
— Шульце — Гарди
Принцип
— Ле Шателье 40
— минимума энергии 151
— Паули 151
Противоионы 506
Процесс 13
— необратимый 23
— обратимый 23
— самопроизвольный 21

Работа 13
— максимальная 29
— расширения 15
Равновесие адсорбционно-десорбционное 431
Радий 241, сл.
— гидроксид 247
— оксид 246
Радиус орбитальный 161, 163
Растворение
— критическая температура 57
— теплота 50, 51
— термодинамика 51, сл.
— Энергия Гиббса 51, сл.
— энтальпийный фактор 51, сл.
Растворимость
— биологическое значение 60, 61
— влияние природы компонентов 55
— газов 58, сл.
— жидкостей 57
— коэффициент 54
— кривые 56
— твердых веществ 56
Растворы
— амфолитов 47, 95, 96
— высокомолекулярных соединений 47, 59
— газообразные 42
— гипертонические 74, сл.
— гипотонические 74, сл.
— давление пара 67, сл.
— жидкие 42, 43
— идеальный 66
— изотонический 74, сл.
— ионная сила 91, 92
— истинный 47
— классификация 47
— коллоидные 492
— компоненты 42, 43
— насыщенный 54
— низкомолекулярных соединений 47
— ненасыщенный 54
— неэлектролитов 47
— пересыщенный 54
— полиэлектролитов 47
— температура замерзания 68, 69
— температура кипения 68, 69
Реакция (и)
— в растворах электролитов 107, сл.
— гидролиза 120, сл.
— нейтрализация 119, 120
— необратимая по направлению 33
— окислительно-восстановительные 131
— обменные 107
— обратимая по направлению 33
— осаждения 129
— периодическая 545
— растворения 129
— экзотермическая 16
— экзоэргоническая 30, 65
— эндоэргоническая 30
— эндотермическая 16
Рений 268
Родий 299
Ртуть 291, сл.
— амальгамы 299
— каломель 295, 299
— комплексные соединения 294, 295
— метилртуть 298, 299
— сулема 295, 297, 299
— токсичность 297, 298, 299
Рубидий 230, сл.
— биологическая роль 239, 240

Рутений 299
Ряд
— лиотропный 442
— напряжений 473

Санокризин 290
Свинец 318, сл.
— альбуминаты 325
— ацетат 324, 327
— биологическая роль 327
— применение в медицине 327
— токсичность 327
Селен 349, сл.
— биологическая роль 366, 367
— диметилселен 367
— глутатион 367
— кислоты и соли 363, 364, 367
— селеноцистеин 367
— токсичность 366, 367
Семейство железа 276, сл.
Семейство платины 276, 299, сл.
Сера 349, сл.
— биологическая роль 365, 366
— водородсульфид (сероводород) 352, 359, 360
— кислотные дожди
— конъюгаты 366
— натрий тиосульфат 361, 362
— применение в медицине 361—363, 366
— серная кислота 361—363
— сернистая кислота 361
— сульфиды 359
— сульфаты 363, 366
— сульфиты 361, 363
— тиосерная кислота 361
— тиоцианаты 362
Серебро 284, сл.
— бактерицидные свойства 287, 290, 291
— биологическая роль 290, 291
— галогениды 286, 287
— колларгол 291
— коллоидные растворы 291
— комплексные соединения 286
— нитрат (ляпис) 291
— протаргол 291
— сульфид 285
Сероводород (водородсульфид) 359, сл.
— восстановительные свойства 360
— токсичность
Система биологическая 45
— гетерогенная 12
— гомогенная 12
— термодинамическая 11
— — закрытая 11
— — изолированная 11
— — открытая 11
— — теплоизолированная 25
Сольватация 50, 81
Солюбилизация 525
Состояние системы 12
— равновесное 12
— стационарное 12
— микро 27
Сорбция 437
Сродство к электрону 163
Степень
— гидролиза 122, сл.
— диссоциации 83, 84, 462
— дисперсности 492
— окисления 132, сл.
Стронций 241, сл.
— антагонизм с кальцием 241
— биологическая роль 253
— изотопы 253
— синергизм с кальцием 249
— стронциевый рахит 246
— токсичность 253
Супероксид-ион 184
Супероксиддисмутаза 289
Сурьма 328, сл.
— токсичность стибина 349
— физиологическая роль 348, 349

Таллий 309, сл.
— комплексные соединения 311, 315
— токсичность 317, 318
Теллур 349, сл.
— антагонизм и синергизм с серой и селеном 352, 363
Теория адсорбции 436, 438
— коагуляции 515
Теплота 13
— изобарного процесса 15
— изохорного процесса 16
Термодинамическая
— переменная 13
— функция 13
Технеций 268
Титрование
— кондуктометрическое 463
— потенциометрическое 487
Тромбоциты 43, 75
Трансферрины 281
Триодтиронин 386

Углерод 318, сл.
— биологическая роль 325
— карбонаты 322
— карбонилгемоглобин 323, 324
— оксиды и кислоты 321—324
— соединения в медицине 322
— токсичность соединений 323, 324

Удельная поверхность 423
Ультрамикроскопия 503
Ультрамикроэлементы 210
Ультрафильтрация 498
Унитиол 202
Уравнение
— адсорбции 431—433, 440
— Галлера 540
— Гельмгольца — Смохуловского 509
— Гиббса 431
— Гендерсона — Гассельбаха 115
— Лэнгмюра 433
— Де-Бройля 144
— Нернста 471
— Ньютона 537
— Петерса 480
— Рэлея 502
— Стокса 455
— Фрейндлиха 432
— Штаудингера 538
— Эйнштейна — Смолуховского 63, 499
— электродной реакции 467
Устойчивость золей 510
— агрегативная 511
— кинетическая 511
— конденсационная 511

Ферритин 281
Формиатдегидрогеназа 367
Фосфор 328, сл.
— аденозиндифосфорная кислота 342
— аденозинтрифосфорная кислота 342
— аллотропные модификации 338
— апатиты 337
— биологическая роль 347, 348
— гидроксилапатит 347
— дифосфорная кислота 340, 341
— кальций ортофосфат 347
— метафосфорная кислота 340
— оксиды 331, 338, 339
— ортофосфары (фосфаты) 341
— ортофосфорная кислота 399, 340
— полифосфорная кислота 340
— соединения в стоматологии 341
— токсичность белого фосфора 338
— токсичность фосфина 343
— фосфаты 341
— фосфин 343
— фосфиты 339
— фосфористая кислота 331, 338, 339
— фторапатит 347
Франций 230, сл.
Фтор 368, сл.
— биологическая роль 383, сл.
— взаимодействие с водой 373
— водородфторид 372, 374, 375, 377
— молекула 371—373
— натрий фторид 384, 385
— флуороз (фтороз) 385
— фторапатит 383, 384
— фторирование воды 384
— фтороводородная (плавиковая) кислота 376

Хемосорбция 437
Химическая конденсация 496
Химический потенциал 34
Халькогены 349, сл.
Химическая связь 165
— донорно-акцепторная 195
— ковалентная 171
— сигма-связь 173
— пи-связь 173
Холинэстераза 273
Хлор 368, сл.
— белильная (хлорная) известь 380, 381
— биологическая роль 377, 385
— взаимодействие с водой 373
— водородхлорид 373—377
— жавелевая вода 380
— комплексные соединения 382, 383
— молекула 371—373
— натрий хлорид 373, 377, 385
— перхлораты 381
— перхлорная кислота 381
— соединения в медицине 379, 387, 385
— степень окисления 371, 372
— токсичность 373, 385
— хлораты 381
— хлориты 381
— хлороводородная (соляная) кислота 376, 377, 380, 385
Хлорофилл 199
Хром 262, сл.
— аквакомплекс 265
— биологическая роль 266
— кислоты 265
— оксиды 264, 265
— степени окисления 263

— токсичность 266
— хроматометрия 265
— хромовая кислота 265

Царская водка 288
Цезий 230, сл.
— биологическая роль 239, 240
— изотоп 239
Церулоплазмин 287
Цинк 291, сл.
— биологическая роль 295, 296, 297
— комплексные соединения 293, 294
— токсичность 297
Цистеин 360
Цистин 358
Цитохромоксидаза 289, 359
Цитохромы 280

Число
— золотое 517
— железное 517
— рубиновое 517
— серебряное 517

Щелочно-земельные металлы 240, сл.
Щелочные металлы 230, сл.

Экология 220, сл.
Экосистемы 220, сл.
Экстракция 77
Электрическая проводимость
— молярная 453
— удельная 452
— клеток и тканей 460
Электрод
— водородный 471
— второго рода 483
— индикаторный 485
— ионно-металлический 483
— ионоселективный 475
— каломельный 474
— мембранный 483
— окислительно-восстановительный 479
— первого рода 483
— сравнения 473
— стеклянный 476
— ферментный 484
— хингидронный 482
— хлоридосеребряный 474
Электродвижущая сила 467
Электродиализ 497
Электролиты
— активность 91
— в жизнедеятельности 93, сл.
— диссоциация 80, сл.
— сильные 83
— слабые 83
— средние 83
Электроосмос 509
Электрофорез 509
Элемент
— Вестона 486
— концентрационный 477
— Якоби — Даниэля 466
Элементы химические 154
— антагонизм 217, сл.
— биогенные 211, сл.
— биологическая роль 214, сл.
— жизненно необходимые 211, сл.
— закономерность распределения по *s*-, *p*-, *d*-, *f*-блокам 216, сл.
— макроэлементы 209, 210, сл.
— микроэлементы 209, 210, сл.
— органогены 309
— примесные 211
— распространенность 205, сл.
— синергизм 217, сл.
— токсичность 214, 215
— топография 211, сл.
— ультрамикроэлементы 210
Электроотрицательность элемента 163
Эмболия 61
Эмульгаторы 521
Эмульсии 521
— обращение 522
Энергия внутренняя 13
Эндемические заболевания 222
Эндемический зоб 386, 392
Энергия Гиббса 28
— объемной фазы 424
— поверхностная 424
— реакции 31
— стандартная образования 19
Эстафетный механизм 457
Эффект
— Фарадея — Тиндаля 502
— хелатный 202
Энтальпия 16
— реакции 21
— стандартная образования 19

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . . 3

Введение . . . . . 5

ЧАСТЬ I

ВВЕДЕНИЕ В БИОЭНЕРГЕТИКУ. РАСТВОРЫ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Глава 1. **Элементы химической термодинамики и биоэнергетики** . . . 10

1.1. Взаимосвязь между процессами обмена веществ и энергии в организме . . . . . 11
1.2. Первое начало термодинамики . . . . . 12
1.3. Закон Гесса . . . . . 16
1.4. Второе начало термодинамики. Свободная энергия Гиббса . . . 21
1.5. Химическое равновесие . . . . . 32

Глава 2. **Учение о растворах** . . . . . 42

2.1. Основные понятия . . . . . 42
2.2. Концентрация растворов и способы ее выражения . . . . . 48
2.3. Процесс растворения . . . . . 50
2.4. Термодинамика процесса растворения . . . . . 51
2.5. Растворимость . . . . . 54
2.6. Диффузия в растворах. . . . . 61
2.7. Коллигативные свойства разбавленных растворов . . . . . 66
2.8. Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями . . . . . 77

Глава 3. **Ионные равновесия и обменные реакции в растворах** . . . . 79

3.1. Отклонение свойств разбавленных растворов солей, кислот и оснований от законов Рауля и Вант-Гоффа . . . . . 79
3.2. Теория электролитической диссоциации . . . . . 80
3.3. Теория кислот и оснований . . . . . 95
3.4. Диссоциация воды . . . . . 101
3.5. Обменные реакции в растворах . . . . . 107
3.6. Кислотно-основные буферные системы и растворы . . . . . 108
3.7. Реакции нейтрализации . . . . . 119
3.8. Реакции гидролиза . . . . . 120
3.9. Роль гидролиза биоорганических соединений в процессах жизнедеятельности . . . . . 126
3.10. Реакция осаждения и растворения . . . . . 129
3.11. Окислительно-восстановительные реакции . . . . . 131
3.12. Биологическое значение окислительно-восстановительных процессов . . . . . 138

Глава 4. **Строение атомов, химическая связь и строение молекул** . . . 141

4.1. История развития представлений о строении атомов . . . . . 142
4.2. Квантово-механическая модель атома . . . . . 145
4.3. Строение электронных оболочек атомов . . . . . 149
4.4. Периодическая система элементов и периодический закон Д. И. Менделеева . . . . . 153
4.5. Химическая связь и ее экспериментальные характеристики . . . 164
4.6. Метод валентных связей (ВС) . . . . . 167
4.7. Метод молекулярных орбиталей (МО) . . . . . 179
4.8. Комплексные соединения . . . . . 191

## ЧАСТЬ 2
## ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 5. **Химические элементы биосферы** . . . . . 204

5.1. Распространенность (кларки) химических элементов в природе 204
5.2. Макро- и микроэлементы в среде и в организме человека . . . . 209
5.3. Топография важнейших биогенных элементов в организме человека . . . . . 211
5.4. Биологическая роль химических элементов в организме . . . . 214
5.5. Закономерности распределения биогенных элементов по *s*-, *p*-, *d*-, *f*-блокам периодической системы элементов Д. И. Менделеева 216
5.6. Человек и биосфера. Технический прогресс и окружающая среда. Экология . . . . . 220
5.7. Связь эндемических заболеваний с особенностями биогеохимических провинций . . . . . 222

Глава 6. ***s*-Элементы и их соединения** . . . . . 223

6.1. Общая характеристика *s*-элементов (*s*-блок) . . . . . 223
6.2. Водород и его соединения . . . . . 225
6.3. Общая характеристика *s*-элементов IA-группы. Щелочные металлы . . . . . 230
6.4. Биологическая роль *s*-элементов IA-группы. Их применение в медицине . . . . . 235
6.5. Общая характеристика *s*-элементов IIA-группы. Щелочно-земельные металлы . . . . . 240
6.6. Биологическая роль *s*-элементов IIA-группы. Их применение в медицине . . . . . 250

Глава 7. ***d*-Элементы и их соединения** . . . . . 254

7.1. Общая характеристика *d*-элементов (*d*-блок) . . . . . 255
7.2. Общая характеристика *d*-элементов VIБ-группы . . . . . 263
7.3. Биологическая роль *d*-элементов VIБ-группы. Их применение в медицине . . . . . 266
7.4. Общая характеристика *d*-элементов VIIБ-группы . . . . . 268
7.5. Биологическая роль соединений марганца. Их применение в медицине . . . . . 273
7.6. Общая характеристика *d*-элементов VIIIБ-группы (семейство железа и семейство платины) . . . . . 276
7.7. Биологическая роль *d*-элементов семейства железа. Применение их соединений в медицине . . . . . 280
7.8. Общая характеристика *d*-элементов IБ-группы . . . . . 284
7.9. Биологическая роль *d*-элементов IБ-группы. Применение их соединений в медицине . . . . . 288

7.10. Общая характеристика *d*-элементов IIБ-группы . . . . . 291
7.11. Биологическая роль *d*-элементов IIБ-группы. Применение их соединений в медицине . . . . . 295
7.12. Семейство платины . . . . . 299

Глава 8. ***p*-Элементы и их соединения** . . . . . 305

8.1. Общая характеристика *p*-элементов (*p*-блок) . . . . . 305
8.2. Общая характеристика *p*-элементов IIIA-группы . . . . . 309
8.3. Биологическая роль *p*-элементов IIIA-группы. Применение их соединений в медицине . . . . . 315
8.4. Общая характеристика *p*-элементов IVA-группы . . . . . 318
8.5. Биологическая роль *p*-элементов IVA-группы. Применение их соединений в медицине . . . . . 325
8.6. Общая характеристика *p*-элементов VA-группы . . . . . 328
8.7. Биологическая роль *p*-элементов VA-группы. Применение их соединений в медицине . . . . . 346
8.8. Общая характеристика *p*-элементов VIA-группы. Халькогены 349
8.9. Биологическая роль *p*-элементов VIA-группы. Применение их соединений в медицине . . . . . 364
8.10. Общая характеристика *p*-элементов VIIA-группы. Галогены 368
8.11. Биологическая роль *p*-элементов VIIA-группы. Применение их соединений в медицине . . . . . 383

## ЧАСТЬ 3

## КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА СЛОЖНЫХ ПРОЦЕССОВ

Глава 9. **Физико-химические основы кинетики биохимических реакций** 391

9.1. Основные понятия . . . . . 392
9.2. Методы измерения скорости реакций . . . . . 394
9.3. Влияние концентрации реагентов на скорость реакции . . . . . 396
9.4. Уравнения кинетики реакций . . . . . 398
9.5. Зависимость скорости реакций от температуры . . . . . 402
9.6. Теоретические основы химической кинетики . . . . . 406
9.7. Кинетика сложных реакций . . . . . 410
9.8. Гомогенный и гетерогенный катализ . . . . . 416

Глава 10. **Физическая химия поверхностных явлений** . . . . . 423

10.1. Поверхностные явления на границе раздела жидкость — газ, жидкость — жидкость . . . . . 423
10.2. Адсорбция на границе раздела твердое тело — газ . . . . . 436
10.3. Адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор . . . . 440
10.4. Хроматография . . . . . 446

Глава 11. **Электрохимия** . . . . . 450

11.1. Общие сведения . . . . . 450
11.2. Электрическая проводимость растворов электролитов . . . . 451
11.3. Кондуктометрия . . . . . 461
11.4. Электродные и окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы . . . . . 464
11.5. Потенциометрия . . . . . 485
11.6. Вольтамперометрия и ее применение в медико-биологических исследованиях . . . . . 488

Глава 12. **Физическая химия дисперсных систем** . . . . . 491

12.1. Общие сведения . . . . . 491
12.2. Дисперсные системы и их классификация. Методы получения и очистки коллоидных растворов . . . . . 492

12.3. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов . . . 498
12.4. Оптические свойства дисперсных систем . . . . . 502
12.5. Электрические свойства дисперсных систем . . . . . 504
12.6. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем . . . . . 510
12.7. Аэрозоли . . . . . 518
12.8. Суспензии . . . . . 520
12.9. Эмульсии . . . . . 521
12.10. Коллоидные ПАВ . . . . . 523

**Глава 13. Физическая химия биополимеров и их растворов** . . . . . 526

13.1. Общие свойства . . . . . 527
13.2. Свойства растворов ВМС . . . . . 533
13.3. Вязкость растворов ВМС. Уравнение Штаудингера . . . . . 537
13.4. Полиамфолиты, изоэлектрическая точка полиамфолитов и методы ее измерения . . . . . 539
13.5. Коллигативные свойства растворов ВМС. Уравнение Галлера 540
13.6. Нарушение устойчивости растворов ВМС . . . . . 543
13.7. Свойства студней . . . . . 544
Список литературы . . . . . 548
Предметный указатель . . . . . 549

*Учебное издание*

**Ершов Юрий Алексеевич, Пошков Владимир Андреевич,
Берлянд Александр Семенович, Книжник Аркадий Земович**

**ОБЩАЯ ХИМИЯ
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Зав. редакцией *Т.А. Рыкова*
Редактор *В.Н. Бораненкова*
Художник *В.Ю. Соколова*
Художественный редактор *Ю.Э. Иванова*
Технический редактор *Л.А. Овчинникова*
Набор и компьютерная верстка *Т.В. Рысева*

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.2001

Изд. № ХЕ-216. Подп. в печать 02.11.2002. Формат 60x88 $^1/_{16}$
Бум. газетн. Гарнитура Литературная. Печать офсетная
Объем: 34,3 усл. печ. л. + 0,25 усл. печ. л. форз., 34,8 усл. кр.-отт.,
38,44 уч.-изд. л. + 0,29 уч.-изд. л. форз. Тираж 6000 экз. Заказ № 145

ФГУП «Издательство «Высшая школа», 127994, Москва, ГСП-4,
Неглинная ул., 29/14

Тел. (095) 200-04-56
E-mail: info@v-shkola.ru http://www.v-shkola.ru

*Отдел реализации:* (095) 200-07-69, 200-59-39, факс (095) 200-03-01
E-mail: sales@v-shkola.ru

*Отдел «Книга-почтой»:* (095) 200-33-36
E-mail: bookpost@v-shkola.ru

Набрано на персональных компьютерах издательства

Отпечатано во ФГУП ИПК «Ульяновский Дом печати»
432980, г. Ульяновск, ул. Гончарова, 14